
Durch *N*-heterozyklische Carbene stabilisierte Kalium-Phosphinidenide zur Synthese von Hauptgruppen-substituierten Phosphinidenen

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Markus Balmer , M.Sc.
aus Darmstadt

Marburg (Lahn) 2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch
Zweitgutachter: Dr. Gunnar Werncke
Hochschulkennziffer: 1180

Eingereicht am: 09.07.2019; Tag der mündlichen Prüfung: 10.09.2019

Die vorliegende Arbeit wurde von Juni 2016 bis September 2019 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch am Fachbereich der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen
am: 07.08.2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Zweitgutachter: Dr. Gunnar Werncke

Tag der mündlichen Prüfung: 10.09.2019

Hochschulkennziffer: 1180

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation mit dem Titel

„Durch *N*-heterozyklische Carbene stabilisierte Kalium-Phosphinidenide zur Synthese von Hauptgruppen-substituierten Phosphinidenen“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 09.07.2019

(Markus Balmer)

*„Alles ist möglich, vorausgesetzt, dass es
genügend unvernünftig ist!“*

Niels Bohr

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
1.1. N-heterocyclische Carbene (NHCs).....	3
1.1.1. Nomenklatur für NHCs	4
1.1.2. Elektronische Struktur von NHCs	5
1.1.3. NHC-Derivate.....	8
1.1.4. NHCs als Liganden in der Übergangsmetallchemie.....	9
1.1.5. NHCs als Organokatalysatoren.....	11
1.1.6. NHCs als Liganden in der Hauptgruppenchemie.....	12
1.1.6.1. NHCs zur Stabilisierung normalvalenter Hauptgruppenfragmente	13
1.1.6.2. NHCs zur Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenfragmente	18
1.2. Phosphinidene	23
1.2.1. Phosphinidenkomplexe.....	24
1.2.2. NHC-stabilisierte Phosphinidene [(NHC)PR]	26
1.2.2.1. „parent“ Phosphinidene [(NHC)PH]	28
1.2.2.2. [(NHC)PR] mit R = org. Substituent.....	29
1.2.2.3. [(NHC)PR] mit R = Übergangsmetallfragment $[ML_n]^+$	30
1.2.2.4. [(NHC)PR] mit R = Hauptgruppenfragment.....	31
2. Aufgabenstellung.....	34
3. Kumulativer Teil.....	36
4. Unveröffentlichte Ergebnisse.....	136
4.1. Synthese von monomeren Gruppe 13-Phosphinideniden	136
4.2. Übergangsmetallsubstituierte Phosphinidenen.....	138
4.2.1. Analytische Daten für 62	139
4.3. Lanthanoid-substituierte Phosphinidene	139
4.4. Neue NHC-stabilisierte Phosphinidene.....	140
4.4.1. Analytische Daten für $[(^{Me}2IDipp)PH]$	141
4.5. Kristallographische Daten	142
5. Zusammenfassung	143
6. Summary.....	152
7. Literaturverzeichnis	161
8. Anhang.....	170

Abkürzungsverzeichnis

Ad – Adamantyl

aNHC – abnormales *N*-heterocyclisches Carben

BAr^F – Tetrakis(3,5-bis(trifluor-methyl)phenyl)borat

Bn – Benzyl (CH₂Ph)

BnK – Benzylkalium

cAAC – (eng.: *cyclic alkyl amino carbene*) zyklisches Alkyl-Amino-Carben

Cp – cyclopentadienyl

Cp* – penta-methylcyclopentadienyl

Cy – Cyclohexyl

DABCO – 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

DBU – 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en

Dipp – 2.6-Di-*iso*-propylphenyl

DMSO – *N,N*-Dimethylsulfoxid

ESR – Elektron-Spin-Resonanz

hmds – Hexamethyldisilanzanid [N(SiMe₃)₂]⁻

HOMO – (eng. *highest occupied molecular orbital*) – höchstes besetztes Molekülorbital

i.d.R. – in der Regel

*i*Pr – *iso*-Propyl

LUMO – (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*) – niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

Me – Methyl

MeLi – Methyllithium

Mes – Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)

*n*Bu – *n*-butyl

NHC – *N*-heterocyclisches Carben

NHI – *N*-heterocyclisches Imin

NHO – *N*-heterocyclisches Olefine

OTf – Triflat (F₃CSO₃⁻)

Ph – Phenyl

TEP – *Tolman electronic parameter*

THF – Tetrahydrofuran

*t*Bu – *tert*-Butyl

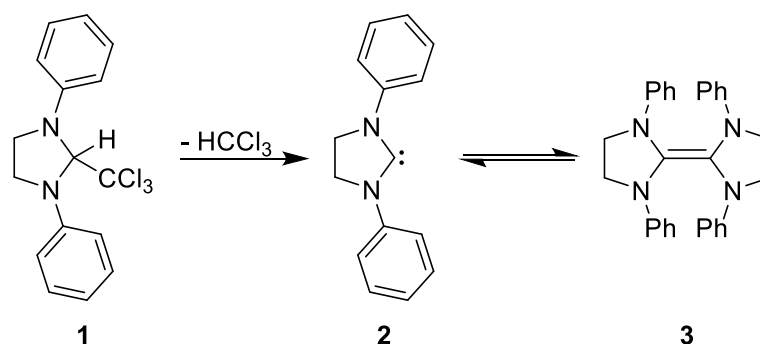
WBI – *Wiberg bond index*

z.B. – zum Beispiel

1. Einleitung

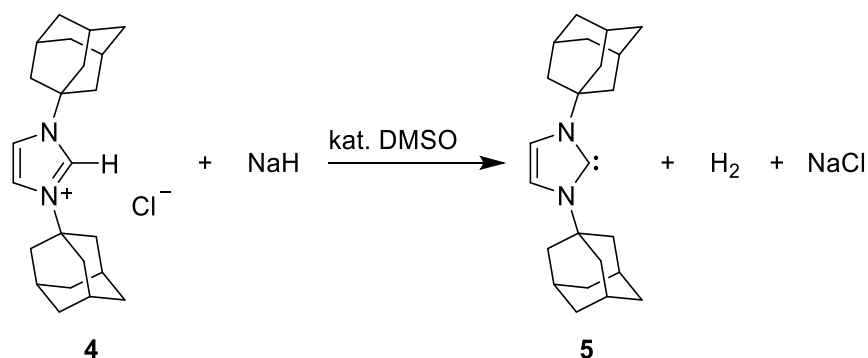
1.1. N-heterocyclische Carbene (NHCs)

Lange Zeit galten Carbene, also zweifach koordinierte Kohlenstoffspezies, welche ein Elektronensextett am Kohlenstoffatom besitzen, als reaktive, nicht isolierbare Zwischenstufen.^[1-4] Ein wichtiger Schritt in Richtung der N-heterocyclischen Carbene (NHCs) waren die Untersuchungen von *Wanzlick* im Jahr 1960.^[5] Dieser versuchte durch thermische Eliminierung von Chloroform ausgehend von 1,3-Diphenyl-2-trichlormethylimidazolidin (**1**) (siehe Schema 1)^[5] ein freies Carben (**2**) zu synthetisieren.^[5]



Schema 1: Synthese eines Carbens nach *Wanzlick*, welches im Gleichgewicht mit dem korrespondierenden Dimer vorliegt.

Allerdings gelang es erst rund 30 Jahre später das erste stabile (= unter Luftausschluss lagerbare) freie NHC zu synthetisieren und zu charakterisieren.^[6] Dabei nutzten *Arduengo* et al. Natriumhydrid, mit welchem sie 1,3-Diadamantylimidazoliumchlorid (**4**) in Anwesenheit von katalytischen Mengen von Dimethylsulfoxid (DMSO) deprotonierten (siehe Schema 2)^[6] und so das freie Carben 1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden (**5**) erzeugten.^[6] Dieses wurde zudem erstmals kristallographisch untersucht und somit zweifelsfrei nachgewiesen, dass es sich bei **5** um ein freies Carben handelt.^[6]



Schema 2: Darstellung des ersten freien Carbens, welches kristallographisch untersucht werden konnte.

Ausgelöst durch diese Entdeckung der NHCs entwickelte sich ein neues Forschungsgebiet in der Chemie, in welchem neue NHCs synthetisiert, charakterisiert, theoretisch untersucht und schließlich auch als Liganden eingesetzt wurden, was in zahlreichen Publikationen beschrieben wird.^[2-4,7-11]

1.1.1. Nomenklatur für NHCs

Im Folgenden werden verschiedene NHCs beschrieben und mit literaturbekannten Abkürzungen versehen um eine bessere Übersicht zu gewährleisten. Hierbei bezieht sich der Buchstabe „I“ (siehe Abbildung 1 blau) auf den zentralen fünf-gliedrigen Imidazol-2-yliden Zyklus. Handelt es sich um gesättigte (eng. *saturated*) Carbene besitzen diese keine Doppelbindung im Rückgrat. Diese Carbene werden mit „SI“ bezeichnet. Dieser Abkürzung (I oder SI) vorangestellt werden Substituenten, mit denen die Kohlenstoffatome im Rückgrat substituiert sind (siehe Abbildung 1 grün). Zuletzt werden die Substituenten, die am Stickstoffatom gebunden sind, genannt (siehe Abbildung 1 rot)

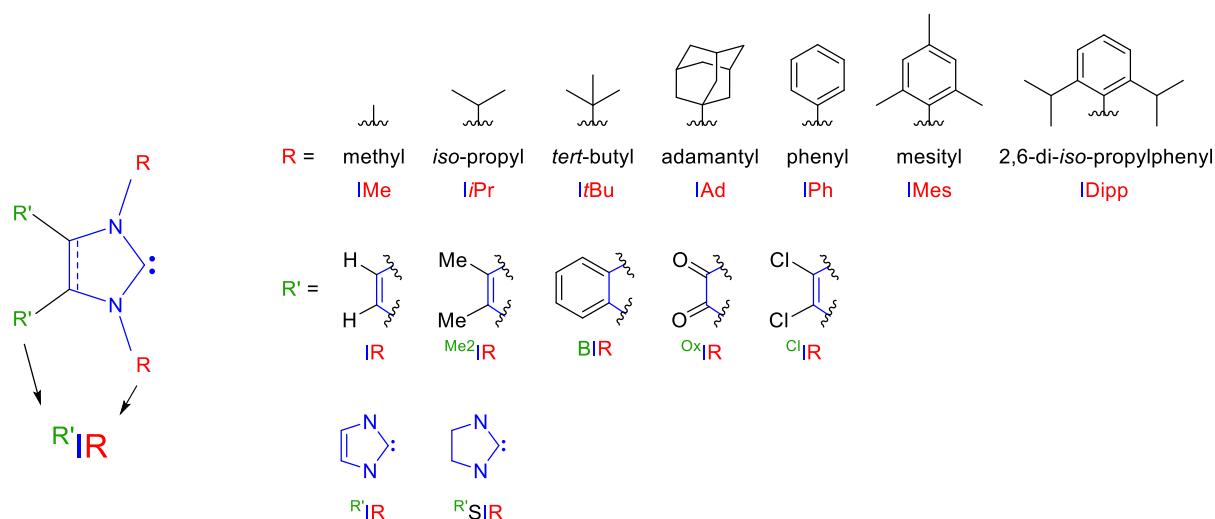


Abbildung 1: Benennung von NHCs in dieser Arbeit.

1.1.2. Elektronische Struktur von NHCs

Bei Carbenen (R_2C) handelt es sich um zweifach substituierte Kohlenstoffspezies, welche ein Elektronensextett am Kohlenstoffatom aufweisen und somit die Edelgaskonfiguration nicht erreichen.^[12] Carbene können daher zwei elektronische Zustände (Singulett oder Triplett) aufweisen. Zum einen den Triplett-Zustand, in dem die Elektronen jeweils ungepaart in den beiden verbliebenen, nicht an Bindungen zu den Substituenten R beteiligten, Orbitalen vorliegen. Hierbei handelt es sich um ein Diradikal.^[12] Triplett-Carbene sind nahezu linear von den beiden Substituenten R koordiniert (Siehe Abbildung 2)^[12], was zu einer Entartung der p-Orbitale (p_x und p_y) am Carben-Kohlenstoffatom führt.^[12] Zum anderen liegt der Singulett-Zustand vor, wenn sich die Elektronen gepaart in einem Orbital befinden, wobei ein Orbital am Kohlenstoffatom leer bleibt.^[12] Singulett-Carbene weisen meistens gewinkelte Strukturen auf, was die Entartung der p-Orbitale aufhebt und zu einer Orbitalaufspaltung führt, welche der bei einer sp^2 -Hybridisierung vorliegenden Orbitalaufspaltung, ähnlich ist.^[12] Dabei wird ein Orbital energetisch abgesenkt und erhält einen schwachen s-Charakter (σ) und ein Orbital bleibt energetisch unverändert (π).^[12] Des Weiteren haben die Substituenten R einen Einfluss auf die energetische Lage des Singulett-Zustandes, da sowohl elektronenziehende Substituenten (-I-Effekt), i.d.R. elektronegativere Substituenten wie -F oder $-NR_2$, als auch π -Elektronendichte donierende Gruppen wie -F, $-NR_2$ oder -OR den Singulett-Zustand stabilisieren und somit energetisch absenken.^[12]

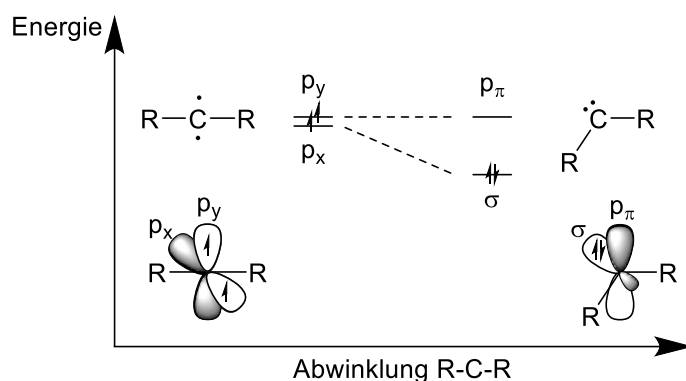


Abbildung 2: Zusammenhang zwischen dem R-C-R Winkel und dem relativen Energieniveau des Grundzustandes, sowie der Form der Grenzorbitale bei Carbenen.

Im Gegensatz zu klassischen Carbenen (CR_2), welche abhängig vom Substitutionsmuster am Carben-Kohlenstoffatom einen Singulett- (z.B. CF_2) oder Triplett-Grundzustand (z.B. CH_2) besitzen, ist der Grundzustand im Falle der NHCs immer ein Singulett-Zustand.^[3,4,12-14] Dabei kommen besondere stabilisierende Effekte, welche für NHCs charakteristisch sind, zum Tragen. Dies sind sowohl elektronische als auch kinetische Effekte. Benachbart zum Carben-Kohlenstoffatom befinden sich zwei Stickstoffsubstituenten, die durch ihre höhere Elektronegativität, im Vergleich zum Kohlenstoff, und dem darin begründeten $-I$ -Effekt (siehe Abbildung 3 blau)^[3] die partial positive Ladung am Kohlenstoffatom durch die Polarität der N-C Bindung erhöhen.^[3,4,6] Dies führt zu einer energetischen Absenkung des freien Elektronenpaares am Carben-Kohlenstoffatom und senkt somit die Nukleophilie desselben.^[3,4,6] Gleichzeitig donieren die freien Elektronenpaare an den beiden Stickstoffatomen π -Elektronendichte in das leere p-Orbital am Carben-Kohlenstoffatom (Siehe Abbildung 3 rot)^[3] und üben somit einen $+M$ -Effekt aus, was die Elektrophilie des Carben-Kohlenstoffatoms senkt.^[3,4,6] Das Vorhandensein von einem besetzten Orbital mit σ -Symmetrie, in Kombination mit einem dazu senkrecht stehenden leeren p-Orbital am Carben-Kohlenstoffatom, macht NHCs zu guten σ -Donor und mäßigen π -Akzeptorliganden.^[3,4,15]

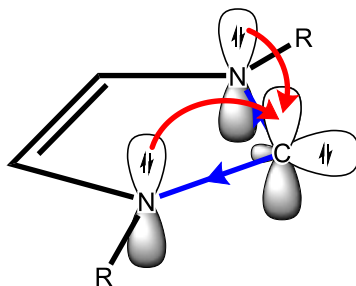


Abbildung 3: $-I$ - (blau) und $+M$ -Effekt (rot) zur Stabilisierung des Singulett-Grundzustandes von NHCs.

Zur Quantifizierung der σ -Donorstärke wird meistens der TEP (*Tolman electronic parameter*) verwendet.^[15,16] Dabei wird ein Komplex $[\text{LNi}(\text{CO})_3]$ synthetisiert, in welchem der zu untersuchende Ligand L an ein Nickel(0)-tricarbonyl-Fragment ($\text{Ni}(\text{CO})_3$) bindet.^[16] Anschließend wird mittels IR-Spektroskopie die Frequenz der A_1 Streckschwingung der Carbonylliganden bestimmt, welche mit steigender σ -Donorstärke sinken sollte.^[16] Ursprünglich wurde dieses System zur Bestimmung der σ -Donorstärke von Phosphanen entwickelt.^[16] Es zeigte sich, dass NHC Liganden stärkere σ -Donoren sind als klassische Phosphane (z.B. P^tBu_3 TEP = 2056 cm^{-1}), da sie üblicherweise TEP-Werte zwischen 2052 cm^{-1} (IDipp) und 2050 cm^{-1} (ICy) aufweisen.^[15] Heute werden allerdings meist, aufgrund der hohen Toxizität von $\text{Ni}(\text{CO})_4$, nicht mehr die Nickel(0)-Komplexe zur Bestimmung des TEP verwendet, sondern andere Metallcarbonylkomplexe (z.B. $\text{cis-}[\text{LRh}(\text{CO})_2\text{Cl}]$).^[3,15] Die mit diesen Komplexen gemessenen Streckschwingung der Carbonylliganden können anschließend in den jeweiligen TEP umgerechnet werden.^[3,15] Des Weiteren kann auch die ^{13}C -NMR Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms von $\text{BI}i\text{Pr}$ in $[(\text{BI}i\text{Pr})\text{PdBr}_2(\text{NHC})]$ -Komplexen als Sonde zur Bestimmung der σ -Donorstärke verwendet werden.^[17] Die π -Akzeptorstärke kann mittels der Verschiebung der (NHC)Se-Komplexe im ^{77}Se -NMR bestimmt werden.^[18,19] Je stärker der π -Akzeptorligand ist, desto größer ist der Tieffeld-*shift* des Signals im ^{77}Se -NMR-Spektrum ($[(\text{IDipp})\text{Se}]$: 87 ppm; $[(\text{SIDipp})\text{Se}]$: 181 ppm).^[18,19] Des Weiteren ist auch die ^{31}P -NMR Verschiebung der Phosphinidenkomplexe $[(\text{NHC})\text{PPh}]$ ein Maß für die π -Akzeptorstärke ($[(\text{IDipp})\text{PPh}]$: -18.9 ppm; $[(\text{SIDipp})\text{PPh}]$: -10.2 ppm), wobei auch hier gilt, dass ein Tieffeld-*shift* einem stärkeren π -Akzeptorligand entspricht.^[20]

Der Ringschluss durch das Rückgrat führt dazu, dass NHCs keine linear koordinierten Carben-Kohlenstoffatome aufweisen können, da dieser 180° -Winkel im Zyklus nicht realisierbar ist.^[3] Dies führt wie oben beschrieben (siehe Abbildung 2) ebenfalls zu einer energetischen Absenkung des Singulett-Grundzustandes.^[12] Des Weiteren weisen die ungesättigten NHCs, also NHCs mit einer Doppelbindung im Rückgrat, ein aromatisches System in dem fünf-gliedrigen Zyklus auf, welcher ebenfalls stabilisierende Wirkung hat, da sich das π -Elektronensystem auf das Rückgrat ausweitet.^[3] Zusätzlich führen die meist sterisch anspruchsvollen Substituenten an den beiden Stickstoffatomen zu einer kinetischen Stabilisierung, da sie die Dimerisierung zu einem Tetraaminoethylen nach dem *Wanzlick*-Gleichgewicht (siehe Schema 1)^[5] erschweren.^[3]

1.1.3. NHC-Derivate

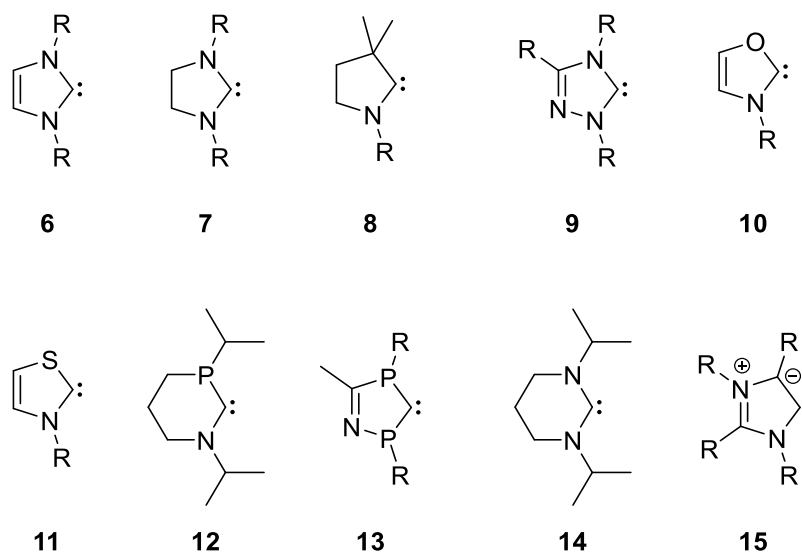


Abbildung 4: Schematische Darstellung verschiedener NHC-Derivate.

Wie bereits im letzten Kapitel beschrieben, weisen NHCs verschiedene stabilisierende Effekte auf, welche NHCs zu außerordentlich stabilen Carbenen machen.^[3,4,6] Allerdings sind auch Carbene in der Literatur beschrieben, welche nicht alle dieser Effekte aufweisen.^[3,4,6] So sind beispielsweise nicht aromatische NHCs (**7**)^[3], welche keine Doppelbindung im Rückgrat aufweisen (Imidazolin-2-yliden), beispielsweise SIMes, in der Literatur beschrieben.^[10,21] Ebenfalls bekannt sind Carbene, die nur ein Stickstoffatom im zentralen Zyklus aufweisen (**8**)^[22], sogenannte cAACs (eng.: *cyclic Alkyl Amino Carbenes*, zyklische Alkyl-Amino Carbene).^[22] Diese weisen in α -Position zum Carben-Kohlenstoffatom statt eines Stickstoffatoms ein quartäres Kohlenstoffatom auf (siehe Abbildung 4).^[22] Dies führt dazu, dass es sich bei cAACs um stärkere σ -Donoren (TEP \approx 2046-2042 cm^{-1}) handelt, da durch das Fehlen eines Stickstoffs substituenten am Carben-Kohlenstoffatom das freie Elektronenpaar schlechter stabilisiert ist.^[15] Auch der Austausch der Kohlenstoffatome im Rückgrat durch Stickstoffatome (**9**)^[3] ist möglich.^[3,4] Es sind auch Carbene in der Literatur beschrieben, in denen ein oder beide Stickstoffatome gegen andere Heteroatome wie Sauerstoff (**10**)^[3], Schwefel (**11**)^[3] oder Phosphor (**12**, **13**)^[23] ausgetauscht sind.^[3,23,24] Auch NHCs mit größeren zentralen Zyklen (vor allem sechsgliedrige Zyklen) (**14**)^[4] sind beschrieben.^[3,4,15] Eine besondere Klasse stellen die mesoionischen oder abnormalen NHCs (aNHCs) (**15**)^[11,25] dar.^[3,11,26] Bei diesen trägt das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen, welches bei NHCs üblicherweise das Carben-Kohlenstoffatom darstellt, einen Substituenten (z.B. Ph), wodurch bei der Deprotonierung der kationischen Vorstufe des freien Carbens, im Rückgrat des Carbens deprotoniert wird.^[3,26,27] Ähnlich wie die cAACs weisen diese aNHCs stärkere σ -Donor-Eigenschaften auf, da auch hier das freie Elektronenpaar nur durch

den -I-Effekt eines benachbarten Stickstoff-Substituenten stabilisiert wird.^[3] Die hier diskutierten NHC-Derivate sind schematisch in Abbildung 4 dargestellt. Von allen diesen Carbenen existieren nahezu unzählige Derivate mit verschiedenen Substitutionsmustern an allen Positionen, wodurch sich sterische als auch elektronische Eigenschaften genau auf die jeweilige Anwendung anpassen lassen, was den Erfolg der NHCs sowohl in der präparativen Chemie, als auch in der industriellen Anwendung erklärt.^[3,4,11,15,23]

1.1.4. NHCs als Liganden in der Übergangsmetallchemie

Bereits lange vor der Isolierung des ersten freien NHCs gelang sowohl der Gruppe von *Wanzlick* als auch der von *Öfele* im Jahr 1968 die Charakterisierung von NHC-Übergangsmetallkomplexen in Form eines Quecksilber- $[(\text{IPh})_2\text{Hg}][\text{ClO}_4]_2$ bzw. eines Chromkomplexes $[(\text{IME})\text{Cr}(\text{CO})_5]$.^[28,29] Spätestens nachdem *Herrmann* et al. 1995 von der Synthese mehrerer NHC-Palladiumkomplexe (z.B. $[(\text{IME})_2\text{PdI}_2]$ oder *in situ* synthetisiertes $[(\text{SIME})_2\text{Pd}]$) und deren Einsatz als Katalysatoren in der palladiumkatalysierten *Heck*-Reaktion berichteten, erschien eine Vielzahl von Veröffentlichungen über NHC-Übergangsmetallkomplexe als Homogen-Katalysatoren sowie deren Synthese und Charakterisierung.^[3,4,30-33]

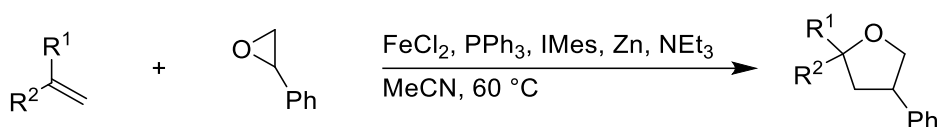
Die bekanntesten Vertreter dieser NHC-Übergangmetallkomplexe stellen die *Grubbs*-II-Katalysatoren (siehe Schema 3)^[34,35] für die Olefinmetathesereaktion dar.^[34-36]



Schema 3: Beispiele für *Grubbs*-Katalysatoren der ersten (links) sowie zweiten (rechts) Generation.

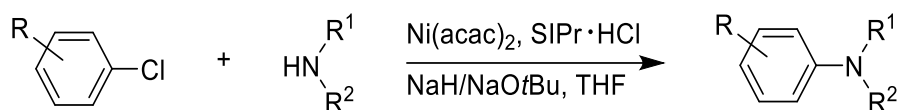
Im Unterschied zu den Katalysatoren der ersten Generation (Schema 3 links) besitzen die der zweiten Generation (Schema 3 rechts) einen NHC Liganden anstelle eines Tri-*cyclohexyl*phosphanliganden, was zu einer deutlich gesteigerten Aktivität sowie einer höheren *turn-over* Zahl führt.^[35] Das Ersetzen des zweiten Phosphanliganden durch labilere Liganden wie Pyridin steigert die Aktivität erneut.^[35] Auch die bekannten palladiumbasierten Kreuzkupplungen (z.B. *Sonogashira*-Kreuzkupplung, *Suzuki*-Kupplung, *Negishi*-Reaktion, *Stille*-Kupplung, *Heck*-Reaktion, *Buckwald-Hartwig*-Kupplung) zeigen, wenn geeignete NHC-Palladiumkomplexe als Homogenkatalysatoren verwendet werden, deutlich gesteigerte Katalysator-Aktivitäten und höhere *turn-over* Zahlen, was auf die deutlich robusteren und stabileren Katalysatoren

zurückzuführen ist.^[32,33] Gleichzeitig weisen diese aktiven Katalysatoren die gleiche Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen an den Substraten auf und ermöglichen oft die Kupplung deaktivierter Substrate, welche mit den herkömmlichen, Katalysatoren welche Phosphanliganden aufweisen, nicht möglich war.^[32,33] Des Weiteren ermöglichen diese Katalysatoren die Verwendung von kostengünstigeren Substraten (z.B. Arylchloriden anstelle von Arylbromiden).^[32,33] Mittels Komplexierung durch NHC-Liganden lassen sich auch C-C-Kreuzkupplungen an anderen Metallzentren als Palladium realisieren.^[9] Es sind zum Beispiel erste Berichte für NHC-Eisenkomplex katalysierte C-C-Bindungsknüpfungen in der Literatur zu finden.^[9,37] Im Jahr 2005 konnten *Hilt* und Mitarbeiter zeigen, dass sich mit Hilfe eines *in situ* gebildeten Fe(+II)-NHC Komplexes Epoxide und Diene zu substituierten Tetrahydrofuranen (siehe Schema 4)^[38] umsetzen lassen, wobei vermutlich eine *in situ* geformte Fe(+1)-Spezies katalytisch aktiv ist.^[38]



Schema 4: Eisenkatalysierte Tetrahydrofuransynthese.

Es ist auffällig, dass ähnlich wie bei den Phosphan-Übergangsmetallkomplex katalysierten Reaktionen, insbesondere NHC-Übergangsmetallkomplexe der schweren Münz- und Platinmetalle (4d- und 5d-Metalle) Verwendung finden.^[9] Für die leichteren 3d-Metalle sind meist nur wenige Beispiele bekannt.^[9] Eine Ausnahme bildet hier Nickel, auf welches sehr viele der bekannten Pd-katalysierten Kreuzkupplungen bereits übertragen werden konnten.^[9] Außerdem können NHC-Ni(0)-Katalysatoren für die Synthese von arylsubstituierten Aminen (siehe Schema 5)^[39] genutzt werden.^[39]



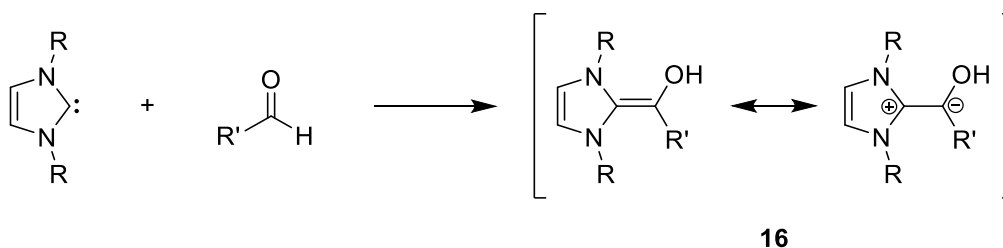
Schema 5: Synthese von arylsubstituierten Aminen mittels NHC-Ni(0)-Katalysatoren.

Ein weiteres Beispiel für 3d-Metall-NHC Komplexe mit großem Anwendungsbereich sind NHC-Kupferkomplexe.^[9] Der Komplex [(SIMes)CuCl] zeigt in humanen Krebszellen eine zytotoxische Wirkung, welche vergleichbar mit dem in der Krebstherapie eingesetzten *cis*-Platin ist, allerdings schon bei einer geringeren Konzentration.^[40] Außerdem sind NHC-stabilisierte Cu(I)-Borylkomplexe in der Lage als Katalysatoren CO₂ zu CO zu reduzieren, wobei als Reduktionsmittel ein Diboran eingesetzt wird.^[41]

Mittlerweile gibt es für jedes Übergangsmetall, in nahezu jeder möglichen Oxidationsstufe, eine unüberschaubare Menge an NHC-Komplexen mit verschiedenen Substituenten/Liganden am Metallzentrum und mit diversen NHC-Liganden, welche perfekt an die jeweilige Anwendung angepasste elektronische sowie sterische Eigenschaften aufweisen, was in einer großen Anzahl von *review*-Artikeln seinen Ausdruck findet.^[3,4,9,31–33]

1.1.5. NHCs als Organokatalysatoren

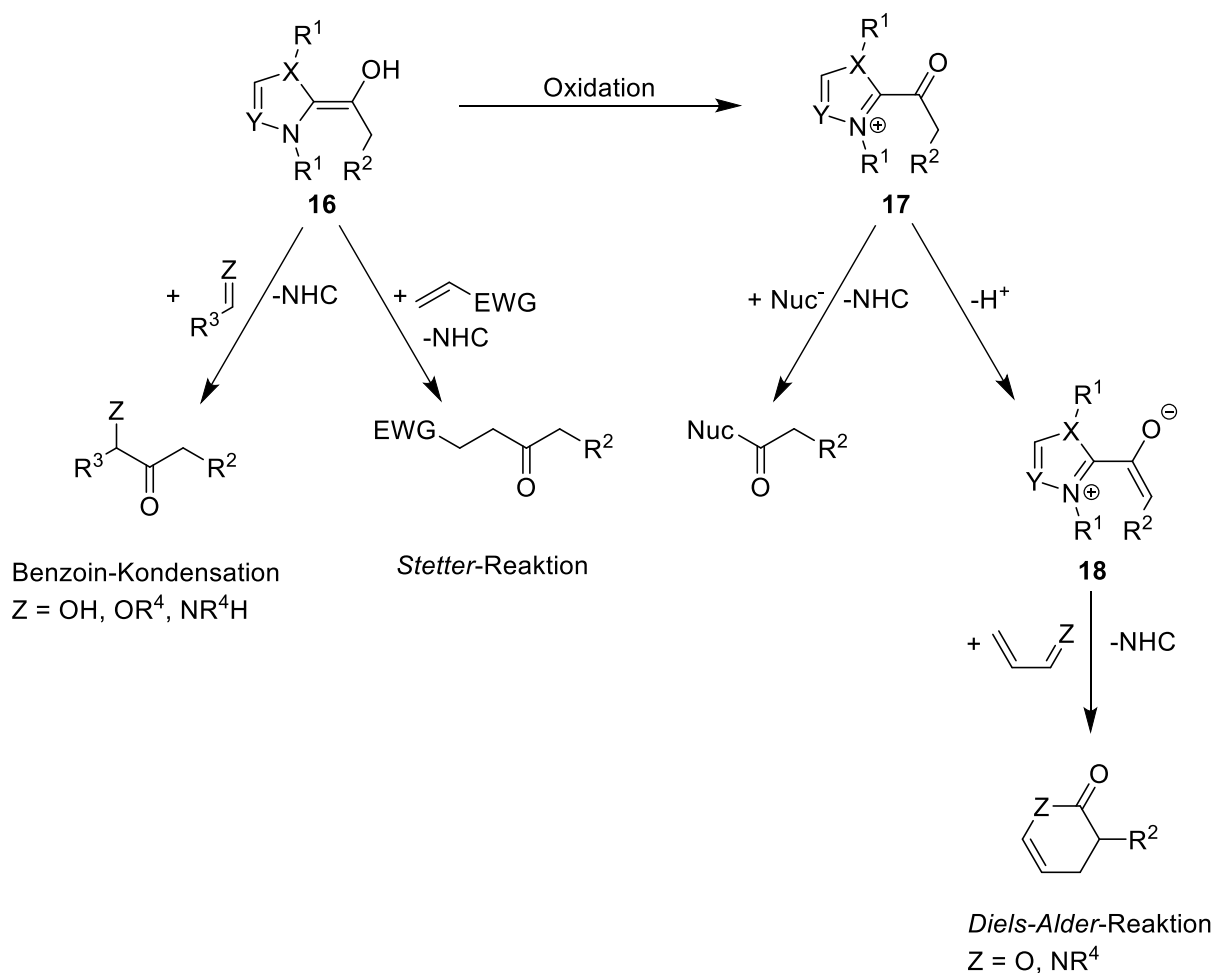
Bei dem aktiven Zentrum im Coenzym Thiamin (Vitamin B1) handelt es sich um ein Carben.^[1,42,43] Da dieses Coenzym in vielen biochemischen Reaktionen als Katalysator eine große Rolle spielt, liegt die Idee nahe, NHCs ebenfalls als Organokatalysatoren für chemische Umwandlungen einzusetzen.^[42,43] Meistens wird diese Art von Katalyse durch einen nukleophilen Angriff des Carbens an ein elektrophiles Zentrum am Substrat (oftmals Carbonylfunktionen) initiiert.^[3] Dabei bildet sich ein *Breslow*-Intermediat (**16**) (siehe Schema 6)^[3,44], welches erstmals von *R. Breslow* 1958 als Zwischenstufe postuliert wurde.^[3,43,44] Hierbei handelt es sich um einen umgepolten Aldehyd, da er nun in Resonanzstrukturen mit einer negativen Ladung am ehemals elektrophilen Kohlenstoffatom beschrieben werden kann.^[3,43,44]



Schema 6: Bildung eines *Breslow*-Intermediats.

Dieses *Breslow*-Intermediat kann nun in einer Reihe von Folgereaktionen mit verschiedenen Elektrophilen abreagieren, wobei das NHC wieder freigesetzt wird.^[3,43] Die bestuntersuchte Reaktion, welche NHCs als Organokatalysatoren einsetzt, ist die sogenannte Benzoin-Kondensation, bei der das *Breslow*-Intermediat (**16**) mit einem weiteren Äquivalent des eingesetzten Aldehyds reagiert und nach Abspaltung des NHCs, wenn Benzaldehyd als Edukt eingesetzt wurde, Benzoin (also ein 2-Hydroxyketon) freigesetzt wird.^[3,43] Bei dieser Substanzklasse der 2-Hydroxyketone handelt es sich um chirale Moleküle, welche durch Einsatz von NHCs, die mindestens einen chiralen Substituenten am Stickstoffatom besitzen, auch mit hohen Enantiomer-Überschüssen dargestellt werden können.^[43] Auch ist diese Reaktion nicht auf die Reaktion zwischen zwei Aldehyden beschränkt, sondern auch die Reaktion mit stickstoffhaltigen

Elektrophilen (z.B. Imine, siehe Schema 7)^[3] ist möglich und führt zur Bildung von α -Aminoketonen.^[3,43] Werden Dialdehyde mit ausreichender Kettenlänge eingesetzt, entstehen zyklische Moleküle.^[43] Wird ein *Michael*-Akzeptor zu einem *Breslow*-Intermediat (**16**) gegeben wird eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung geknüpft und somit ein Keton, nach Abspaltung des Katalysators, freigesetzt.^[3] Diese Reaktion wird als *Stetter*-Reaktion bezeichnet.^[3,43] Auch die Oxidation des *Breslow*-Intermediats (**16**) mit einem externen Oxidationsmittel, gefolgt von einem nucleophilen Angriff am entstandenen Keton (**17**), ist möglich.^[3,45] Wird nach der Oxidation in α -Position deprotoniert kann an dem entstehenden Enolat-Anion (**18**) sogar eine *Diels-Alder*-Reaktion stattfinden, indem das Enolat-Anion als Dienophil dient.^[3,45]



Schema 7: Übersicht über die bekanntesten Reaktionen mit NHCs als Organokatalysatoren ($\text{X} = \text{NR}^1, \text{O}, \text{S}$; $\text{Y} = \text{CH}, \text{N}$).

1.1.6. NHCs als Liganden in der Hauptgruppenchemie

Ähnlich wie in der NHC-Übergangsmetallchemie ist eine sehr große Zahl von Verbindungen bekannt, in denen das NHC als Ligand an eine *Lewis*-Säure bindet.^[3,10,46,47] Da die Beschreibung aller literaturbekannten Verbindungen den Rahmen dieser Einleitung sprengen würde, geben die

folgenden Kapitel (1.1.6.1 und 1.1.6.2) einen Überblick über relevante NHC-Hauptgruppenverbindungen.

1.1.6.1. NHCs zur Stabilisierung normalvalenter Hauptgruppenfragmente

Es sind mit nahezu allen bekannten *Lewis*-Säuren NHC-Addukte bekannt.^[46] Hierzu zählt als einfachste *Lewis*-Säure auch das Proton.^[46] So handelt es sich bei der Vorstufe für viele freie Carbene formal um NHC-HCl-Addukte, bei denen das Proton an das Carben-Kohlenstoffatom gebunden ist, wohingegen das Chlorid als Gegenion vorliegt.^[6,48–50] Auch Biscarben-Proton-Komplexe $[(\text{NHC})_2\text{H}][\text{PF}_6]$ (Siehe Abbildung 5)^[51] sind bekannt.^[51,52]

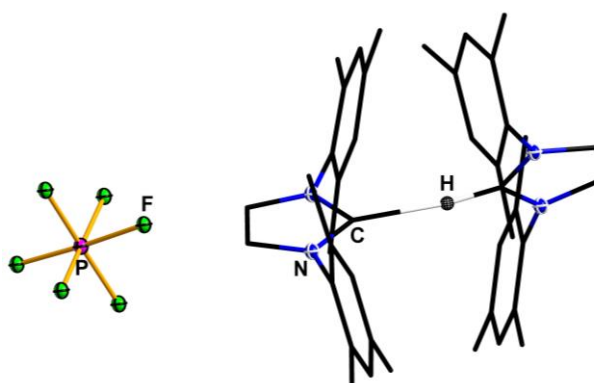


Abbildung 5: Molekülstruktur von $[(\text{IMes})_2\text{H}][\text{PF}_6]$ im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome (mit Ausnahme von dem carbenverbrückenden Wasserstoffatom) sind übersichtshalber ausgeblendet. Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt.

Komplexe der Alkalimetall-Kationen hingegen sind nur wenig bekannt.^[46] Einige Alkalimetallamid-NHC-Addukte $[(\text{NHC})\text{M}(\text{SiMe}_3)]$ ($\text{NHC} = 1,3\text{-Di-iso-propyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene}$, $\text{Me}_2\text{I}^i\text{Pr}$; $\text{M} = \text{Li, Na, K}$) wurden von *Alder* beschrieben, wobei nur $[(\text{NHC})\text{K}(\text{SiMe}_3)]$ ($\text{NHC} = 1,3\text{-Di-iso-propyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene}$) strukturell charakterisiert werden konnte.^[53] Des Weiteren sind die Lithium-NHC-Addukte $[(\text{NHC})\text{Li-}\eta^5\text{-}\{1,2,4\text{-(SiMe}_3)_3\text{Cp}\}]$ ($\text{NHC} = \text{ItBu, IAd, IMes}$) bekannt, wobei die $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Li}$ Bindung deutlich kürzer ist als die Abstände zwischen dem Cp-Liganden und dem Lithium-Ion.^[54] Von den schwereren Alkalimetallen Rubidium und Cäsium sind keine NHC Komplexe bekannt.^[10] In Tabelle 1^[10] sind die durchschnittlichen $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Li, Na und K}$) Bindungslängen sowie die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum dargestellt.^[10]

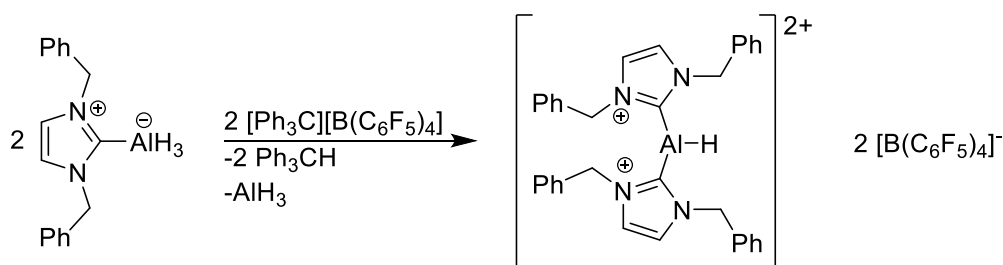
Tabelle 1: C_{NHC}-M Bindungslängen und C_{NHC} ¹³C-NMR Verschiebungen von NHC-Alkalimetallkomplexen.

C _{NHC} -M Bindungslänge /pm			δ ¹³ C(C _{NHC}) /ppm	
M	Bereich	Durchschnitt	Bereich	Durchschnitt
Li	2.056–2.531	2.163	181.3–221.1	200.5
Na	2.439–2.577	2.482	196.4–220.7	207.6
K	2.810–3.157	2.945	199.2–217.3	209.6

Deutlich größer ist jedoch die Anzahl der bekannten Erdalkalimetall-NHC-Addukte, wobei für das leichteste Erdalkalimetall (Be) nur wenige Beispiele in der Literatur beschrieben sind ([(IMes)BeMe₂]^[55], [(IMes)BeMe-μ-H]₂^[55], [(IDipp)BeMe-μ-H]₂^[56], [(Me₂LiPr)BePh₂]^[57], [(LiPr)BeCl₂]^[58], [(LiPr)Be(BH₄)₂]^[58]).^[10,46] Von den schweren Homologen (Mg, Ca, Sr und Ba) sind weit mehr Vertreter bekannt, z.B. die Metallocen-NHC-Addukte [(Me₂Ime)M(η⁵-Cp*)₂], wobei für Strontium und Barium auch die Synthese der Biscarbene-Addukte [(Me₂Ime)₂M(η⁵-Cp*)₂] möglich ist.^[59] Auch einige NHC-Komplexe (NHC = IMes, IDipp) der Erdalkalimetall-hexamethyldisilazanide [M(hmds)₂] (M = Mg, Ca, Sr und Ba) sind bekannt.^[60,61]

Da es sich bei Gruppe-13 Element Verbindungen generell um Elektronenmangelverbindungen mit Elektronensextett am Gruppe 13 Element, handelt, sind diese idealen Reaktionspartner für starke Lewis-Basen wie Amine, Phosphane oder auch NHCs.^[10] Dies führt dazu, dass eine sehr große Zahl an NHC-Gruppe 13 Komplexen, über welche ganze *review*-Artikel verfasst wurden, in der Literatur beschrieben sind, wovon hier nur ein kleiner Ausschnitt dargestellt werden kann.^[7,10,46,62,63] Meistens handelt es sich dabei um Komplexe der Form [(NHC)TR₃] (T = B, Al, Ga, In, Tl; R = H, Aryl, Alkyl, Halogen).^[7] Insbesondere NHC-Bor-Komplexe sind intensiv untersucht worden, weshalb hier eine Fülle an Verbindungen literaturbekannt sind.^[7,10,63] 1993 wurden die ersten NHC-BH₃/BF₃-Komplexe [(Me₂Ime)BX₃] (X = H, F) von Kuhn beschrieben und kristallographisch untersucht.^[64] Anschließend wurden immer weitere Derivate mit unterschiedlich substituierten Boranen bzw. NHC-Liganden, sowie deren Verwendung als Substrat oder Katalysator in verschiedenen Reaktionen der organischen Synthesechemie, beschrieben.^[10] NHC-Komplexe des Monoborans (BH₃) zeichnen sich meist durch einfache Synthesen im Multigramm-Maßstab, sowie gute thermische und chemische Stabilität aus.^[10,63] Im Falle sterisch anspruchsvoller Carbene sind diese Komplexe sogar luft- und wasserstabil.^[10] Erstaunlicherweise sind die Komplexe [(NHC)BH₃] sehr schwache Basen und reagieren in der Regel erst schnell mit Säuren, welche pK_s-Werten pK_s ≈ 2 aufweisen, wobei beispielsweise [(IDipp)BH₃] gegenüber z.B. Essigsäure selbst bei 100 °C keine Reaktion zeigt.^[63] Die Vielfalt an verschiedenen NHC-Boran-Komplexen, sowie deren einfache Synthese aus meist kostengünstigen Edukten haben zur Entwicklung einer Vielzahl von Reaktion, in denen diese als Katalysatoren oder Reaktanden eingesetzt werden, beigetragen.^[63]

Nachdem *Arduengo* im Jahr 1992 [(IMes)AlH₃] als ersten Gruppe-13 NHC-Komplex vorgestellt hatte wurde auch für die anderen Triele eine Fülle an [(NHC)TR₃]-Komplexen (T = Al, Ga, In, Tl; R = H, Aryl, Alkyl, Halogen) beschrieben.^[7,62,65] Diese Verbindungen weisen alle ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Trielatome auf.^[62] Im Gegensatz zu vielen der NHC-Boran Addukte sind die Komplexe [(NHC)TH₃] (T = Al, Ga, In) meist luft- und hydrolyseempfindlich.^[62] Die Indiumderivate sind sogar erst mit sterisch anspruchsvollen (z.B. Mesitylsubstituten) Substituenten am NHC-Liganden bei Raumtemperatur lagerbar.^[62] Auch gemischtsubstituierte NHC-stabilisierte Gruppe 13-Verbindungen [(NHC)TH_xR_{3-x}] sind literaturbekannt und werden z.B. als Metallhydrid-Quellen zur Funktionalisierung von ungesättigten organischen Molekülen verwendet (z.B. Hydroaluminierungsreaktionen mit [(IMes)AlHBr₂]).^[10,62] NHC-Liganden können auch eingesetzt werden um reaktive Spezies zu stabilisieren, welche sonst meist nur in Matrixisolation untersucht werden können.^[3,10] Ein Beispiel hierfür ist die Stabilisierung eines [AlH]²⁺-Fragments durch zwei NHC Liganden (IBn) (siehe Schema 8)^[66], welches aus dem NHC-Alan Addukt durch Abstraktion von zwei Hydridliganden erzeugt werden kann.^[66]

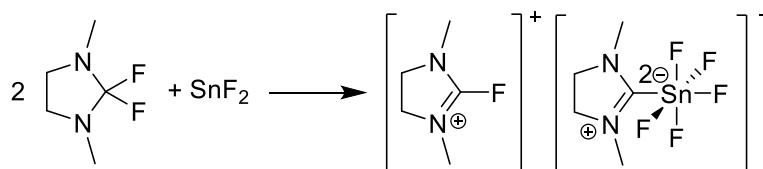


Schema 8: Synthese eines NHC-stabilisierten Aluminiumhydrid-Dikation nach *Stephan et al.*

Gemischte NHC-stabilisierte Gallium Hydrid/Halogenidkomplexe können durch stöchiometrische Halogenid/Hydrid-Austauschreaktion der Komplexe [(IMes)GaH₃] und [(IMes)GaCl₃] erhalten werden.^[67] Werden jedoch die [(IMes)GaX₃]-Komplexe (X = Cl, Br, I) mit Ag[SbF₆], zur Abstraktion eines Halogenid-Liganden, versetzt, werden kationische Ga(+III)-Komplexe erhalten, die sich als gute *Lewis*-Säure Katalysatoren erwiesen haben.^[68] Während für Gallium noch eine große Zahl an NHC-Komplexen bekannt ist, nimmt diese beim Übergang zu Indium und Thallium rapide ab, wobei für Thallium(+III) nur einige Halogenidkomplexe wie [(IMes)TlCl₃], [(^{Br}IMes)TlCl₃] und [(IMes)(^{Me2}IME)TlCl₃] in der Literatur beschrieben sind.^[10,47]

Ähnlich wie für Gruppe 13 beschrieben, nimmt auch die Anzahl an literaturbeschriebenen NHC-stabilisierten Gruppe 14-Fragmenten von oben nach unten ab. Da NHCs als Organokatalysatoren, wie in Kapitel 1.1.5. beschrieben, eingesetzt werden, ist die Menge an charakterisierten Kohlenstoff-NHC Verbindungen enorm, sodass hier nur auf Verbindungen eingegangen wird, welche nicht in Zusammenhang mit NHC-Katalyse stehen. NHCs sind starke Nukleophile, sodass sie mit Elektrophilen (wie Alkylhalogeniden oder Carbonylverbindungen) unter Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen reagieren.^[10] Auch können NHCs mit Fullerenen (z.B. C₆₀), da

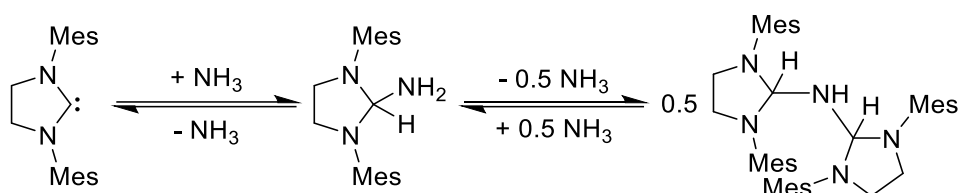
diese niedrig liegende LUMOs (eng. *lowest unoccupied molecular orbital* – niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) besitzen, Lewis-Säure/Base Addukte [(IDipp)C₆₀] bilden.^[69] Auch bilden sie Addukte mit Heteroallenen (wie z.B. CO₂, CS₂, R-N=C=S, R-N=C=O).^[70] Zusammen mit den schweren Homologen (Si, Ge, S und Pb) existiert ebenfalls eine große Anzahl von literaturbekannten NHC-Komplexen, welche sich in zwei Gruppen unterteilen lässt. Zum einen in die Komplexe in der das Tetrelatom die Oxidationsstufe +IV besitzt [(NHC)EX₄] (E = Si, Ge, Sn), sowie solche, in denen das Tetrelatom die Oxidationsstufe +II [(NHC)EX₂] (E = C, Si, Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br, I) aufweist, wobei auf letztere in Kapitel 1.1.6.2. eingegangen wird.^[7,10,46] Seit der Synthese der ersten NHC-Komplexe des Siliciums (+IV) [(^{Me2}IR)SiCl₄], [(^{Me2}IR)SiMe₂Cl₂], [(^{Me2}IR)SiPh₂Cl₂], [(^{Me2}IR)SiMe₃]I; R = Me, Et, *i*Pr), sowie des Zinns (+IV) [(^{Me2}IR)SiPh₂Cl₂]; R = Me, Et, *i*Pr) ist eine Vielzahl von Komplexen dieser Art in der Literatur, mit unterschiedlichen NHCs und Substitutionsmuster am Tetrelatom, beschrieben worden.^[10,71] Auch Komplexe mit zwei NHC-Liganden am Siliciumatom oder NHC-Komplexe von wasserstoffsostituieren Silylhalogeniden sind bereits bekannt.^[10] Alle diese Verbindungen eint die Substitution mit Halogenliganden am Siliciumatom, welche notwendig ist, um diesem die nötige Lewis-Acidität zu verleihen.^[10] Viele der NHC-Silicium(+IV) Komplexe wurden mit dem Ziel dargestellt, als Vorstufe für Silylene, also Silicium(+II)-Verbindungen, zu dienen.^[10] Da die Oxidationsstufe +II für Germanium wesentlich prominenter vertreten ist, sind die NHC-Ge(+IV) Komplexe weniger untersucht.^[10] Auch für dieses Element sind vor allem einige Komplexe der Form [(NHC)GeX₄] bekannt.^[72,73] Erstaunlicherweise ist das Feld der Sn(+IV)-NHC Komplexe weniger intensiv untersucht wurden.^[10] Neben einigen Alkyl/Halogenid-substituierten Vertretern sind nur eine Hand voll Komplexe mit Zinn in der Oxidationsstufe (+IV) bekannt.^[10,71] Röschenthaler konnte 2012 ein hexakoordiniertes Pentafluorstannat [(SIME)F][(SIME)SnF₅] isolieren (siehe Schema 9)^[72], wovon auch das leichtere Germaniumhomologe bekannt ist.^[72] Vertreter mit Wasserstoffsstitution sind nicht bekannt, da diese in der Regel bei der Komplexierung Wasserstoff eliminieren und Zinn(+II)-Komplexe bilden.^[10]



Schema 9: Bildung eines hexakoordinierten Pentafluorstannat(+IV).

Für das schwerste Element der Gruppe 14 sind nur sehr wenige NHC-Komplexe untersucht worden, wobei keiner die Oxidationsstufe (+IV) am Bleiatom aufweist.

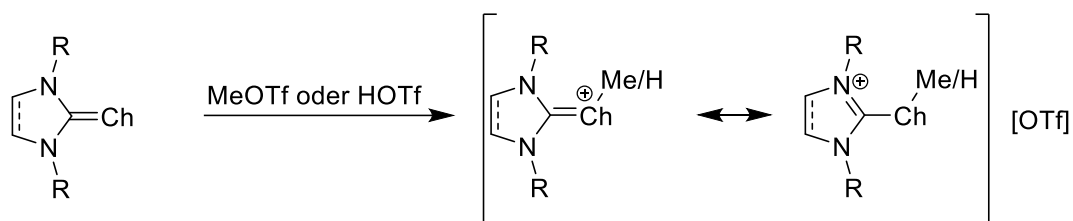
Die Chemie der Gruppe 15-NHC Komplexe befasst sich vor allem mit den NHC-stabilisierten Pnicogenidenen $[(\text{NHC})\text{PnR}]$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$), in welchen das Pnicogenatom formal eine Oxiationsstufe von (+I) aufweist und eine Doppelbindung zwischen dem Carben-Liganden und Pnicogenatom existiert.^[7,10] Auf diese Verbindungsklasse wird in den nächsten Kapiteln näher eingegangen. Einige NHCs, welche durch Substitution im Rückgrat oftmals erhöhte Elektrophilie aufweisen, sind in der Lage in Stickstoff-Wasserstoffbindungen (z.B. in NH_3 oder meist aromatisch substituierten sekundäre Amine) zu insertieren (siehe Schema 10)^{[74],[74-76]} Je nach Carben und Reaktionsbedingungen, sowie Amin, ist diese Reaktion auch reversibel.^[74-76] Auch mehrfache Insertionen wurden bereits beobachtet.^[74]



Schema 10: Reversible Insertion in Stickstoff-Wasserstoffbindungen durch NHCs.

Stickstoffhaltige NHC-Komplexe werden unter anderem durch Addition an N_2O erhalten.^[10] Von den schwereren Homologen Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth sind vor allem, neben den schon erwähnten NHC-stabilisierten Pnicogenidenen, die NHC-Addukte der Trichloride $[(\text{NHC})\text{PnCl}_3]$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{NHC} = \text{IDipp}$) in der Literatur beschrieben, welche als Edukte in der Synthese der NHC-stabilisierten Pn_2 -Molekülen $[(\text{NHC})\text{Pn}]_2$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$) dienen.^[77-79] Für Antimon und Bismuth sind zudem auch die Tribromidkomplexe $[(\text{IDipp})\text{PnBr}_3]$ ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$), die in Anwesenheit eines leichten Überschusses IDipp, sowie bei erhöhter Temperatur, eine Isomerisierung zu dem jeweiligen anomormalen NHC-Komplex $[(\text{aIDipp})\text{PnBr}_3]$ zeigen.^[80] Reduktion dieser Verbindungen führt zu einer Reihe verschiedener Kationen, Radikale oder niedervalenter Spezies welche Pnicogen-Pnicogen Bindungen aufweisen.^[10]

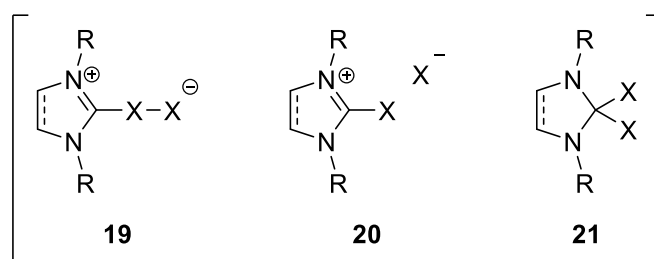
Die NHC-Addukte der Gruppe 16 werden vor allem von der Verbindungsklasse der Harnstoffderivate $[(\text{NHC})=\text{Ch}]$ ($\text{Ch} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) dominiert.^[10,47] Theoretische Berechnungen der Bindungssituation zwischen dem Chalkogenatom und dem Carben-Kohlenstoffatom sagen einen immer kleiner werdenden Doppelbindungscharakter für die schwereren Homologen voraus.^[10] Wie bereits im Kapitel 1.1.2 beschrieben wurde, werden die $[(\text{NHC})=\text{Se}]$ -Addukte für die Bestimmung der π -Akzeptorstärke der verschiedenen NHC-Liganden mittels ^{77}Se -NMR verwendet.^[15,18] Protonierung bzw. Methylierung dieser Komplexe führt zur Bildung von Komplexkationen (siehe Schema 11)^[81], welche isoelektronisch zu den jeweiligen Pnicogenidenen sind.^[81] Auch hier ist zu beobachten, dass der Mehrfachbindungsanteil zu den schwereren Homologen immer weiter abnimmt.^[81]



Schema 11: NHC-Komplexe der Chlogenwasserstoffkationen (NHC = IDipp, SIMes; Ch = S, Se, Te).

Die Oxidation der $[(\text{NHC})=\text{Se}]$ -Addukte mittels Cl_2 , Br_2 , I_2 führt zur Bildung der NHC stabilisierten Chalkogendihalide.^[10] Auch Komplexe der Form $[(\text{NHC})_2\text{Ch}][\text{OTf}]_2$ (Ch = O, S, Se, Te), sowie das vierfach koordinierte Dikation $[(\text{NHC})_4\text{Te}]$, wurden bereits synthetisiert.^[10]

Die NHC-Addukte der Gruppe 17 werden vornehmlich von den Haloimidazoliumsalzen $[(\text{NHC})\text{X}][\text{X}]$ (X = F, Cl, Br, I) repräsentiert, von denen eine große Anzahl in der Literatur beschrieben sind.^[10] Für Komplexe dieser Form sind prinzipiell drei verschiedene Isomere denkbar, die in Schema 12^[10] dargestellt sind.^[10]



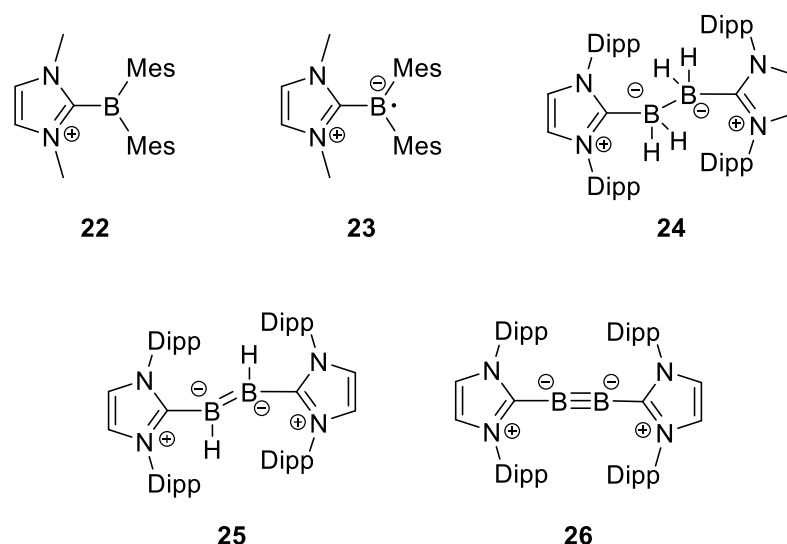
Schema 12: Mögliche $[(\text{NHC})\text{X}_2]$ Komplexe (X = F, Cl, Br, I).

Während für die schweren Halogene je nach NHC-Ligand Komplexe des Typs **(19)** oder **(20)** erhalten werden, ist die Form **(21)** nur für X = F möglich ist.^[10,82] Difluorierte NHCs finden Anwendung als Fluorierungsmittel in der organischen Synthese, des Weiteren können sie als Edukte für NHC-stabilisierte Pnicogenidene $[(\text{NHC})\text{PnR}]$ (Pn = P, As) verwendet werden.^[7,10,83,84]

1.1.6.2. NHCs zur Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenfragmente

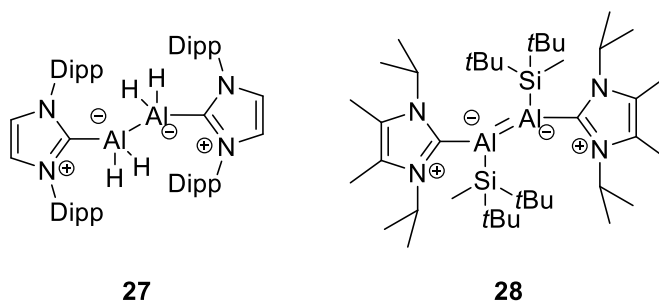
In der Literatur sind bereits sehr viele Komplexe beschrieben, in denen reaktive Hauptgruppenfragmente durch die Komplexierung mittels NHC-Liganden soweit stabilisiert wurden, dass sie untersucht und charakterisiert werden konnten. Aufgrund der Vielzahl an beschriebenen Verbindungen wird hier nur ein kurzer Überblick über relevante Vertreter der niedervalenten NHC-stabilisierten Hauptgruppenfragmente gegeben.

Besonders die NHC-Bor-Chemie kennt eine Vielzahl von niedervalenten Borverbindungen, zu denen Boreniumionen **(22)**,^[10,85] borzentrierte Radikale **(23)**,^[10,12,86] NHC-stabilisierte Diborane **(24)**,^[10,87] Diborene **(25)**^[10,87,88] und Diborine **(26)**^[88,89] gehören. Letztere ist formell eine $\text{Bor}(\pm 0)$ -Verbindungen. Diese Verbindungen sind in Schema 13^[85,87,89] beispielhaft dargestellt.



Schema 13: Überblick über verschiedene niedervalente, NHC-stabilisierte Bor-Verbindungen.

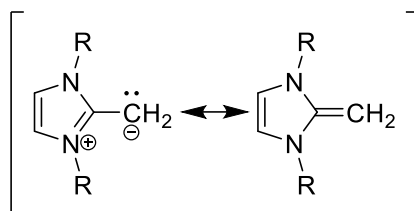
Einige NHC-stabilisierte niedervalente Borverbindungen wurden anschließend als Liganden für Übergangsmetallverbindungen eingesetzt.^[7,10] Auch niedervalente Aluminiumverbindungen (Al(+II) und Al(+I)) mit NHC-Liganden sind in der Literatur beschrieben, wobei für diese Substanzklasse deutlich weniger Beispiele bekannt sind.^[10] Aluminium (+II)-Verbindungen^[90] weisen dabei oft eine Aluminium-Aluminium-Bindung auf, wohingegen die Oxidationsstufe (+I)^[91] meist durch eine Aluminium-Aluminium-Doppelbindung (Siehe Schema 14)^[90,91] realisiert wird.^[10,90,91]



Schema 14: Beispiele für verschiedene niedervalente, NHC-stabilisierte Aluminium-Verbindungen.

Auch niedervalente Gallium-, Indium- und Thalliumverbindungen wurden bereits in der Literatur beschrieben.^[10]

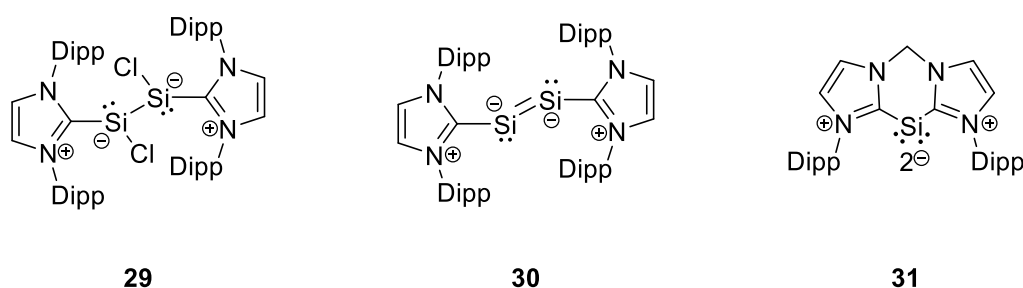
Alkensubstituierte NHCs [(NHC)CH₂] werden als NHOs (*N*-Heterozyklische Olefine) bezeichnet und bilden eine eigene Ligandenklasse, da sie je nach Betrachtung der exozyklischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung auch ein freies Elektronenpaar (siehe Schema 15)^[92] am exozyklischen Kohlenstoffatom aufweisen können, das zur Koordination an *Lewis*-Säuren genutzt werden kann.^[92]



Schema 15: Resonanzstrukturen für NHOs.

NHOs werden beispielsweise zur Stabilisierung von EH_2 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) verwendet, wobei hier zusätzlich eine Stabilisierung durch eine *Lewis*-Säure (beispielsweise $\text{W}(\text{CO})_5$) an das Tetrelatom notwendig ist.^[92] Nach Deprotonierung ist auch die Stabilisierung eines Ge^{2+} -Kations durch NHOs möglich.^[93] Bekannt ist die Verbindungen $[(\text{IDippCH})_2\text{Ge}]$, welche ausgeprägte π -Wechselwirkungen zwischen dem NHO und dem Tetrelatom aufweisen.^[93] Des Weiteren besitzen NHOs, ähnlich wie NHCs, das Potential als Organokatalysatoren eingesetzt zu werden.

Nachdem in der Literatur bereits einige Addukte von NHCs an niedervalente Siliciumkomplexe (meist *N*-Heterozyklische Silylene NHSi) beschrieben wurden, begann mit der Beschreibung des ersten halogensubstituierten Silylenes $[(\text{IDipp})\text{SiCl}_2]$ von *Roesky et al.*^[94] eine neue Ära der niedervalenten Siliciumchemie, in der eine Fülle verschiedener Silylene synthetisiert, charakterisiert und für weitere Synthesen verwendet wurden, was in mehreren *review*-Artikel zusammengefasst wird.^[10,95,96] Diese Silylene können, ähnlich den NHOs, anschließend als Liganden zur Stabilisierung von reaktiven Hauptgruppen- oder Nebengruppenfragmenten eingesetzt werden.^[7,10] Außerdem sind $\text{Si}(+1)$ -Komplexe (**29**)^[97] und sogar NHC-stabilisierte $\text{Si}(\pm 0)$ -Komplexe (**30, 31**)^[97,98] bekannt, welche in Schema 16^[97,98] dargestellt sind.^[10,97-99]

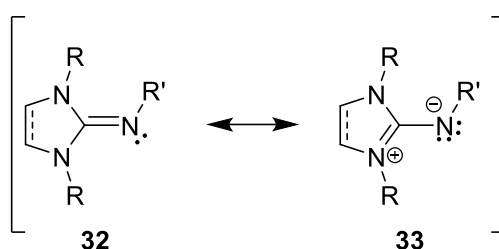


Schema 16: Beispiele für niedervalente, NHC-stabilisierte Siliciumkomplexe.

Für die schwereren Homologen Germanium und Zinn sind ähnliche Komplexe in den Oxidationsstufen (+II), (+I) und (± 0) beschrieben.^[10,100] Für Blei hingegen sind nur wenige Komplexe, in welchen das Blei die formale Oxidationsstufe (+II) besitzt, in der Literatur beschrieben, vor allem Komplexe mit Amid-, Halogenid oder Hydrid-Liganden am Bleiatom.^[10,100]

Wie bereits in Kapitel 1.1.6.1 beschrieben sind die NHC-stabilisierten Pnicogenidenen $[(\text{NHC})\text{PnR}]$ ($\text{Pn} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Bi}$ (hier $\text{NHC} = \text{cAAC}$); $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) zentraler Bestandteil der NHC-Gruppe 15 Chemie. Die NHC-stabilisierten Phosphinidene werden in Kapitel 1.2.2 näher beschrieben.

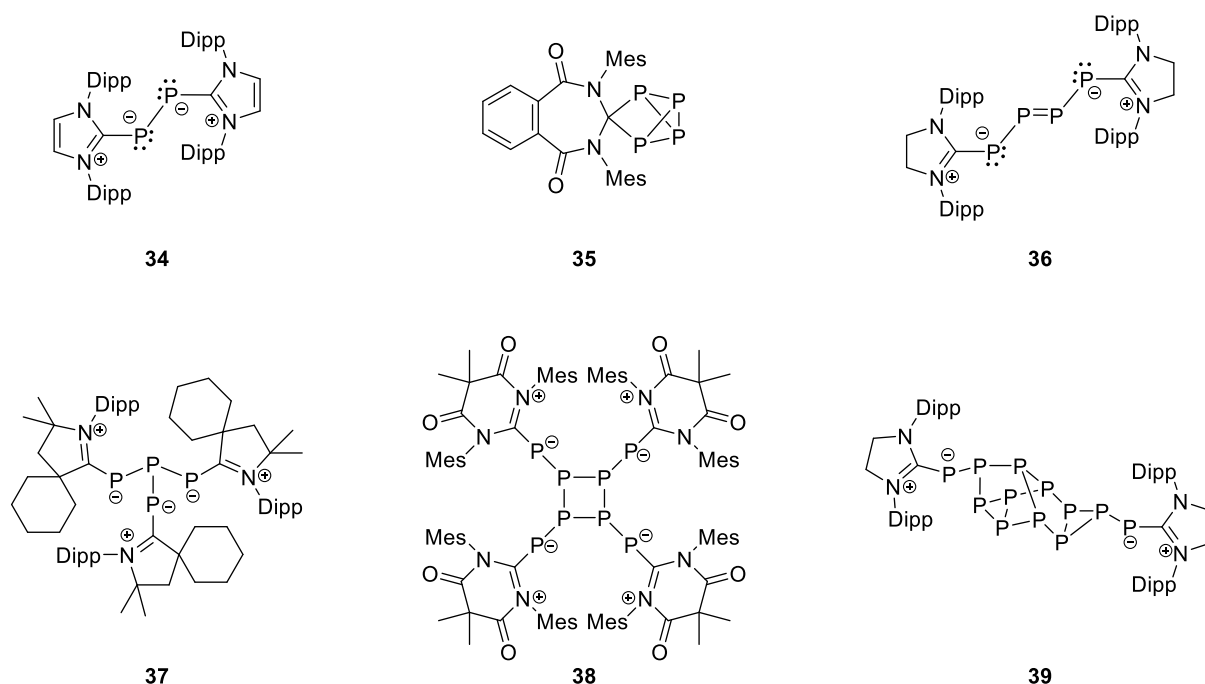
Die Stickstoffanalogen der NHOs, Imidazolin-2-imine $[(\text{NHC})\text{NH}]$, auch NHIs (*N*-Heterozyklische Imine) genannt, können nach den Resonanzstrukturen (siehe Schema 17)^[7,10] als Ylen (**32**) oder Ylid (**33**) aufgefasst werden.^[7,10] Quantenchemischen Rechnungen zufolge weisen NHIs eine dominante Ylen-Grenzstruktur und somit einen großen Kohlenstoff-Stickstoff Doppelbindungscharakter (Bindungsordnung 1.66) auf.^[10] Allerdings zeigen die berechneten Partialladungen (Stickstoffatom: -0.845 und Carben-Kohlenstoffatom: +0.606) auch die Beteiligung der Ylid-Resonanzstruktur.^[10]



Schema 17: Resonanzstrukturen für Imidazolin-2-imine $[(\text{NHC})\text{NH}]$.

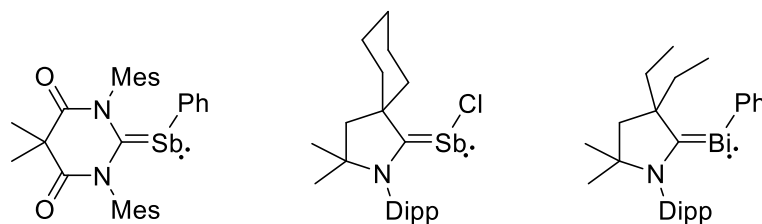
Deprotonierte NHIs können als Liganden ($2\sigma, 4\pi$ -Elektronendonoren) in der Übergangsmetall-, Seltenerdmetall oder Hauptgruppenchemie eingesetzt werden.^[101–103] Ähnlich wie bei den NHCs sind auch hier eine Fülle verschiedener Ligandensysteme, welche sich durch die Verwendung unterschiedlicher NHCs, auch Chelatliganden, die durch Seitengruppen der NHCs verbunden sind, unterscheiden, in der Literatur beschrieben.^[7,10,102] Bei NHIs handelt es sich um starke σ -Donorliganden.^[103] Dies zeigt sich vor allem bei NHI-basierten Phosphanen (R_3P ; $\text{R} = [(\text{Me}_2\text{LiPr})\text{N}]$, $[(\text{BzLiPr})\text{N}]$), welche die Phosphane, die eigentlich deutlich schwächere Liganden als NHCs sind, zu deutlich stärkeren Liganden macht ($\text{TEP } [(\text{BzLiPr})\text{N}]_3\text{P} = 2038.6 \text{ cm}^{-1}$).^[104,105] Die vielfältige Chemie von NHIs als Liganden wird in mehreren *review*-Artikel eingehend beschrieben.^[7,10,101–103]

Abseits der NHC-stabilisierten Phosphinidene haben vor allem die NHC-Phosphorkomplexe, welche ausschließlich Phosphor in der formalen Oxidationsstufe (± 0) enthalten, Bekanntheit errungen.^[10] Am bekanntesten ist hierbei das NHC-stabilisierte P_2 -Allotrop (**34**)^[106] (siehe Schema 18)^[106–109], welches durch Reduktion des zuvor beschriebenen NHC-PCl_3 Addukts entsteht.^[106] Aber auch verschiedene Komplexe, die in Reaktionen von freien NHCs mit P_4 entstehen, in Form von NHC-stabilisierten P_4 -Ketten (**36**)^[107] oder -Clustern (**35, 37**)^[108,109] bis hin zu P_{12} -Clustern (**40**)^[107], sind synthetisiert worden. Diese Verbindungen lassen sich auch als Phosphinidene auffassen (mit Ausnahme von Verbindung **35**), da alle diese Verbindungen eine π -Rückbindung vom NHC-gebundenen Phosphoratom in das leere p-Orbital am Carben-Kohlenstoffatom aufweisen.^[106–109]



Schema 18: Verschiedene NHC-Phosphor-(±0)-Addukte.

Die schweren Analogen der Phosphinidene, die Arsinidene $[(\text{NHC})\text{AsR}]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$), wurden erstmals 1997 von *Arduengo* et al. dargestellt.^[110] Dies gelang durch Spaltung von Oligoarsanen $[(\text{PhAs})_6]$ oder $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{As})_4]$ mit einem freien NHC.^[110] Das sogenannte „parent“ Arsiniden $[(\text{NHC})\text{AsH}]$ konnte von *Goicoechea*, *Scheer* und *Tamm* erst im Jahr 2017 dargestellt und untersucht werden.^[84] Analog der NHIs lassen sich NHC-stabilisierte Arsinidene als Ylide oder Ylene auffassen.^[10,84,110] Quantenchemischen Berechnungen zufolge zeigen die $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-As}$ Bindungen *Wiberg bond indices* $\text{WBI} = 1.26\text{--}1.27$, je nach Substituent am NHC-Liganden (NHC = IMes, IDipp).^[84] Ebenso liegen die $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-As}$ Bindungslängen (188.3 – 189.6 pm) zwischen den berechneten Längen einer Einfachbindung (H_3CAsH_2 : 196.1 pm) und einer Doppelbindung (H_2CAsH : 176.6 pm).^[84] Auch die schweren Homologen der NHC-stabilisierten Arsinidene, die Stibinidene bzw. Bismuthinidene, wurden bereits synthetisiert.^[111–114] Allerdings sind hierfür deutlich weniger Verbindungen bekannt und die „parent“ Pnicogenidene $[(\text{NHC})\text{PnH}]$ ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) konnten bisher nicht dargestellt werden. Eine Übersicht über die literaturbekannten NHC-stabilisierten Stibinidene bzw. Bismuthinidene ist in Schema 19^[111–114] dargestellt. Auch diese weisen nur einen partiellen Doppelbindungscharakter auf.^[111–114]

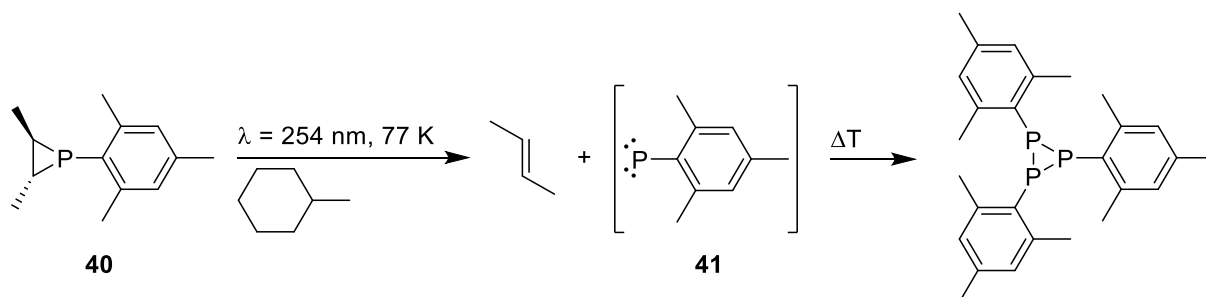


Schema 19: NHC-stabilisierte Stibinidene bzw. Bismuthinidene.

Analog der bereits vorgestellten NHC-Phosphor Addukte, welche formal nur Phosphor der formalen Oxidationsstufe (± 0) enthalten, sind auch die NHC-stabilisierten As_2 bzw. Sb_2 Allotrope $[(\text{IDipp})\text{As}]_2$ und $[(\text{cAAC})\text{Sb}]_2$ bekannt.^[79,113,114]

1.2. Phosphinidene

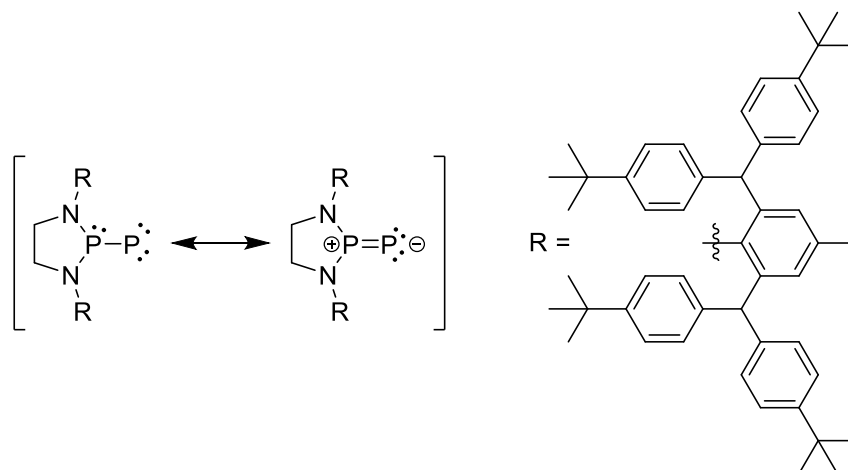
Freie Phosphinidene des Typs P-R sind die neutralen, niedervalenten und monokoordinierten Phosphor-Verbindungen, isolobal zu den Carbenen CR_2 und Nitrenen N-R, welche Phosphoratome in der formalen Oxidationsstufe (± 1) enthalten und mit sechs Valenzelektronen zu den Elektronenmangelverbindungen gehören.^[115-118] Diese sehr reaktiven Verbindungen wurden lange nur als reaktive Zwischenstufen diskutiert und können nur in kryogenen Matrices oder der Gasphase untersucht werden.^[116,119,120] Quantenchemische Berechnungen sagen einen Triplett-Grundzustand für Phosphinidene P-R voraus, was experimentell durch ESR-Spektroskopie (ESR = Elektron-Spin-Resonanz) von Mesitylphosphiniden (PMes) (**41**), das durch Bestrahlung von *trans*-2,3-Dimethyl-1-mesityl-phosphacyclopropan (**40**) mit UV-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ bei $T = 77 \text{ K}$ in festem Methylcyclohexan, bestätigt werden konnte.^[116,119] Wird das Mesitylphosphiniden anschließend erwärmt (siehe Schema 20)^[119], kommt es zur Zyklotrimerisierung.^[119]



Schema 20: Erzeugung eines freien Phosphinidens bei 77 K.

Das „parent“ Phosphiniden (PH) hat einen Triplett-Grundzustand, welcher, je nach quantenchemischer Methode, 20-28 kcal/mol stabiler ist als der Singulett-Zustand.^[121,122] Das Anbringen von π -Donorsubstituenten am Phosphoratom führt zur Verringerung des Triplett-Singulett Abstands, da die Entartung der beiden p-Orbitale am Phosphoratom, welche im Triplett-

Zustand jeweils ein ungepaartes Elektron enthalten, aufgehoben wird und somit der Singulett-Zustand stabilisiert wird.^[122] Allerdings ist diese Stabilisierung des Singulett-Zustandes nur in so kleinem Maße möglich, dass meist Singulett- und Triplett-Zustand nahezu entartet sind.^[122] Erst in jüngster Vergangenheit gelang es *Bertrand* durch Anbringen starker π -Donorsubstituenten an einem Phosphiniden, sowie unter Verwendung sterisch sehr anspruchsvoller Liganden, um eine Dimerisierung zu verhindern, ein bei Raumtemperatur stabiles Phosphiniden (siehe Schema 21)^[122] mit Singulett-Grundzustand darzustellen.^[122]



Schema 21: Erstes bei Raumtemperatur stabile Singulett-Phosphiniden.

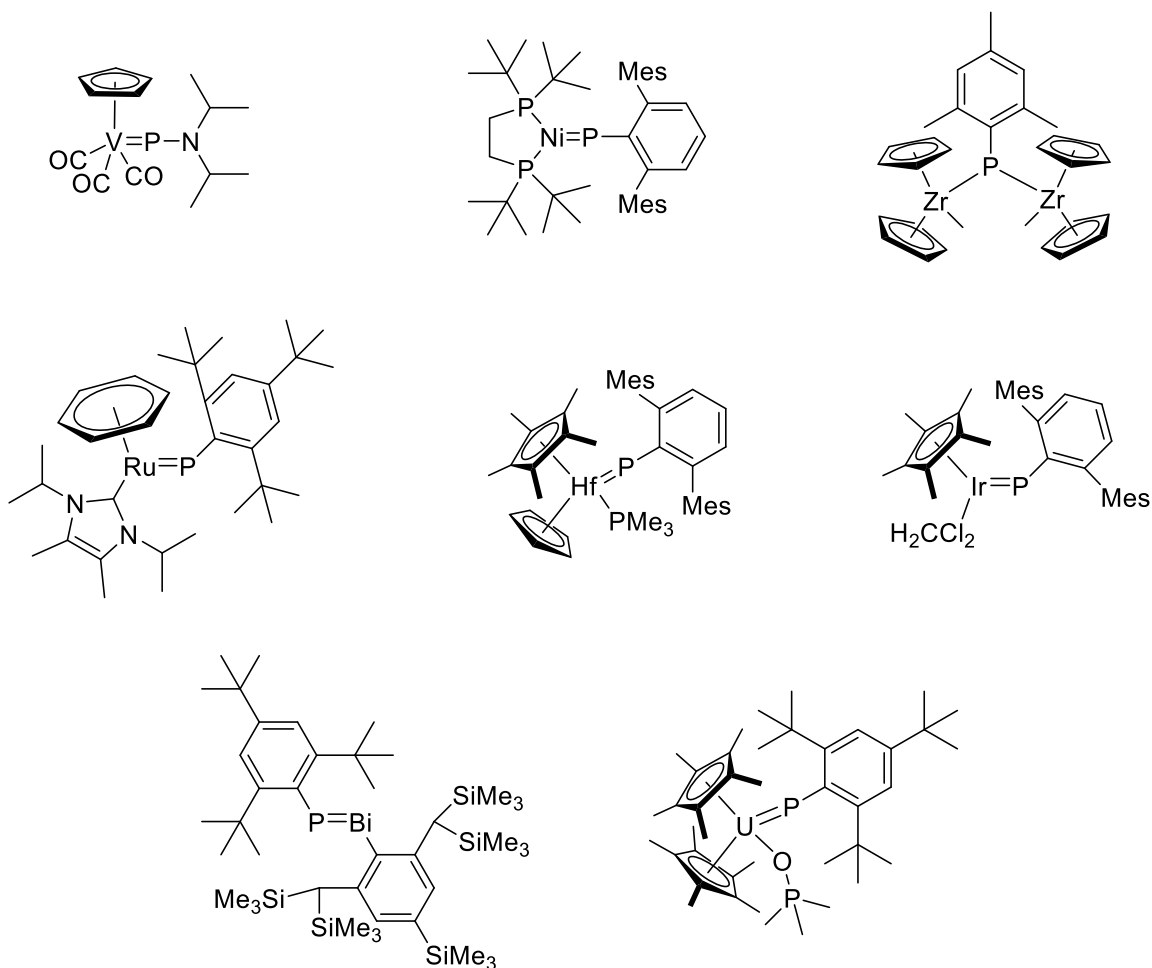
Phosphinidene dieser Form neigen dazu Phosphor-Phosphor-Mehrfachbindungen auszubilden, um den Elektronenmangel des Phosphiniden-Phosphoratoms auszugleichen.^[115,122] Da freie Phosphinidene nicht stabil sind, wurden mehrere Möglichkeiten der Stabilisierung von P-R-Fragmenten entwickelt.^[115,116] Zum Einen können sie durch Koordination an *Lewis*-Säuren, wie beispielsweise Metallkomplex-Fragmente, stabilisiert werden.^[115–117,123,124] Zum Anderen können sie durch Koordination einer *Lewis*-Base, beispielsweise ein NHC, abgefangen werden.^[7,10,115]

1.2.1. Phosphinidenkomplexe

Phosphinidene können als 2- oder 4-Elektronendonator, sowohl verbrückend zwischen zwei Metallzentren $[(L_nM)_2PR]$, als auch terminal, an ein Metallzentrum $[(L_nM)=PR]$ gebunden sein.^[125] Wenn nur ein Metall gebunden ist, ist das Reaktionsverhalten des Phosphinidens vor allem von den weiteren Liganden L des Metallkomplexfragments $[(L_nM)=PR]$ abhängig.^[116,123] Ist L ein starker σ -Donorligand wird die Elektronendichte am Phosphoratom vergrößert, was dessen Nukleophilie erhöht.^[116,123] Handelt es sich stattdessen um einen π -Akzeptorliganden (wie beispielsweise CO) wird die Elektrophilie des Phosphoratoms, durch Verringerung der Elektronendichte, vergrößert.^[116,123] Die meist nicht isolierbaren Komplexe, die zusätzlich zu dem Phosphinidenliganden ausschließlich CO-Liganden am Übergangsmetall-Fragment besitzen,

wie beispielsweise $[(OC)_4Fe=PR]$, $[(OC)_5Mo=PR]$ oder $[(OC)_5Cr=PR]$, zeigen typische Reaktionen für Elektrophile, wie Insertion in σ -Bindungen oder Addition an π -Bindungen, sowie *Lewis*-saurer Charakter.^[116]

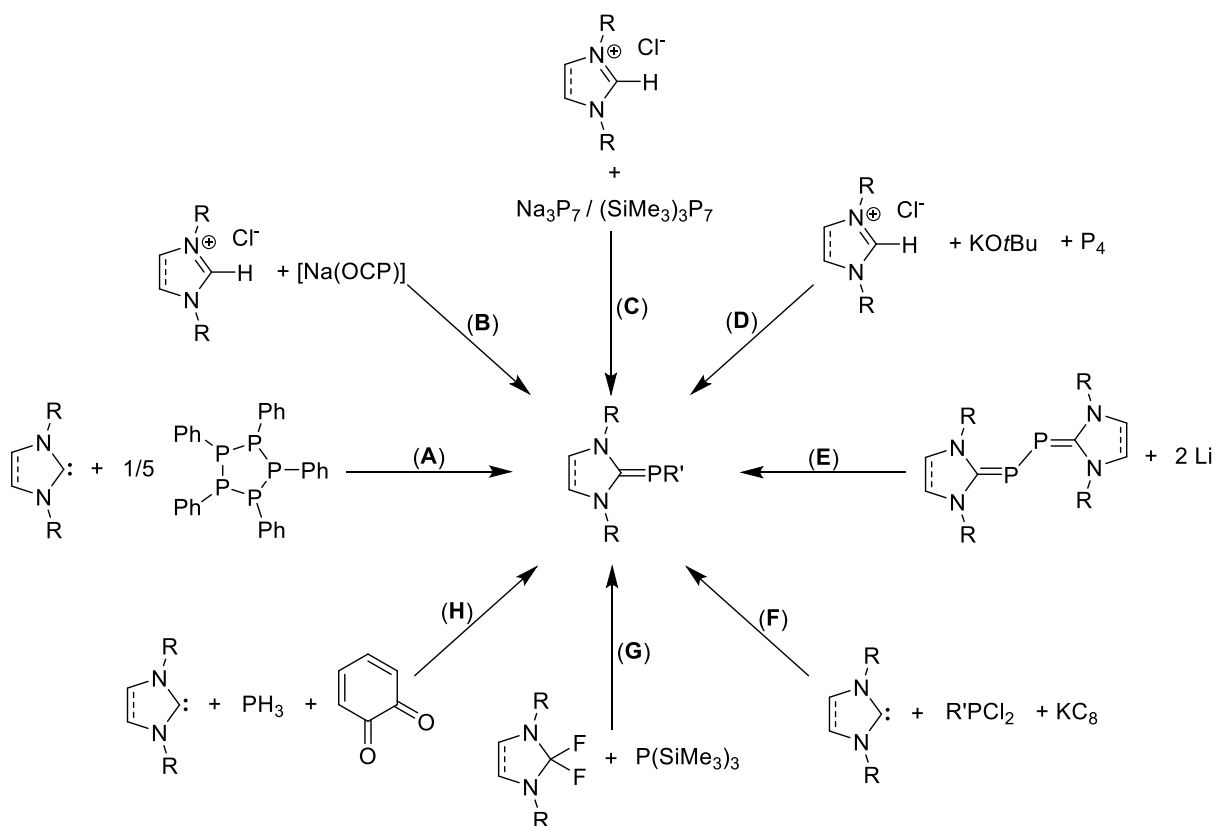
Seit der Isolierung der ersten stabilen Übergangsmetall-Phosphinidenkomplexe $[(\eta^5\text{-cp})_2Mo=PR]$ und $[(\eta^5\text{-cp})_2W=PR]$ ($R = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-butylphenyl}$) im Jahr 1987 von *Lappert* wurde eine große Anzahl verschiedener Phosphinidenkomplexe dargestellt.^[126] Hierbei handelt es sich vor allem um Übergangsmetallkomplexe, aber auch einige Hauptgruppen- sowie Actinoidkomplexe sind in der Literatur beschrieben.^[116,123,127–131] Anwendung finden solche Komplexe beispielsweise in *phospha-Wittig*-Reaktionen, in denen Phosphaalkene in Reaktionen mit Aldehyden gebildet werden.^[132] In Schema 22^[130,131,133–138] ist eine Auswahl an verschiedenen Phosphinidenmetallkomplexen aufgeführt, um einen kleinen Überblick über die Vielfalt dieser Verbindungsklasse zu geben.



Schema 22: Auswahl an Phosphinidenmetallkomplexen.

1.2.2. NHC-stabilisierte Phosphinidene [(NHC)PR]

Wie bereits erwähnt, lassen sich Phosphinidene, alternativ zur Stabilisierung durch Koordination an Metallkomplex-Fragmente, auch durch Komplexierung mittels NHC-Liganden stabilisieren.^[7,10,139,140] Die erste Darstellung eines NHC-stabilisierten Phosphinidens gelang 1997 *Arduengo* in einer Reaktion des zyklischen Phosphans P_5Ph_5 mit einem freien NHC (hier IMes) (Schema 23 A).^[110] Mittlerweile sind viele andere Synthesewege zur Synthese von NHC-stabilisierten Phosphinidenen etabliert, welche in Schema 23^[20,77,83,110,141–144] dargestellt sind.

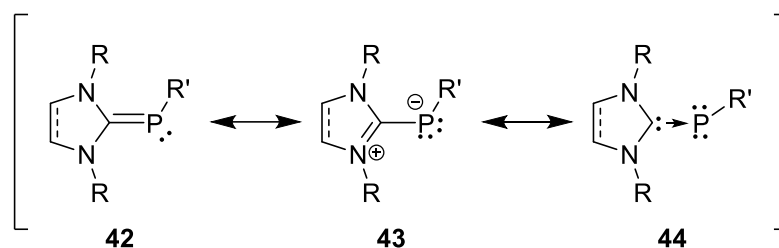


Schema 23: Synthesewege für NHC-stabilisierte Phosphinidene.

NHC-stabilisierte „parent“ Phosphinidene $[(NHC)PH]$ werden in Reaktionen von NHC-Hydrochloriden $[(NHC)HCl]$ mit Natriumphosphaethinolat $[Na(OCP)]$ (B) oder $Na_3P_7/SiMe_3P_7$ (C) erzeugt, unter Abspaltung von Alkalimetallchlorid/Trimethylsilylchlorid und zusätzlich Kohlenstoffmonoxid im Falle von $[Na(OCP)]$ (B).^[141,142] Auch die Umsetzung der NHC-Hydrochloriden $[(NHC)HCl]$ mit weißem Phosphor (P_4) in Gegenwart von Kalium-*tert*-butoxid (D) führt zur Bildung von $[(NHC)PH]$, allerdings unter gleichzeitiger Bildung von weiteren, nicht weiter identifizierten, Polyphosphanen.^[142] Die erste Synthese eines NHC-stabilisierten „parent“ Phosphinidenes $[(NHC)PH]$ gelang 2010 der Arbeitsgruppe um *Robinson* als sie versuchten, das

bereits vorgestellte, NHC-stabilisierte P_2 -Allotrop mittels Lithium reduktiv zu spalten (**E**).^[77] Dabei kommt es nicht nur zur reduktiven Spaltung der Phosphor-Phosphor-Bindung sondern gleichzeitig zur Deprotonierung des NHC-Rückgrates.^[77] Die Reduktion von NHC-Dichloralkylphosphan-Addukten $[(NHC)PRCl_2]$ mittels KC_8 führt wiederum zur Bildung von meist aromatisch substituierten Phosphinidenen (**F**).^[20] Die Arbeitsgruppe um *Tamm* entwickelte einen Syntheseweg, bei dem das NHC-stabilisierte Phosphiniden durch Trimethylsilylfluorid-Abspaltung in der Reaktion von difluorierten NHCs $[(NHC)F_2]$ mit Tris-trimethylsilylphosphan $P(SiMe_3)_3$ gebildet wird (**G**), wobei die am Phosphoratom verbleibende Trimethylsilylgruppe durch anschließende Methanolyse abgespalten werden kann und sich somit $[(NHC)PH]$ bildet.^[83] Auch die Dehydrogenierung von NHC-Phosphan-Addukten $[(NHC)PH_3]$ mittels ortho-Chinon führt ebenfalls zur Bildung von $[(NHC)PH]$.^[144]

Analog der NHOs und NHIs können NHC-stabilisierte Phosphinidene $[(NHC)PR]$ mit Ylid- (**42**) und Ylen-Grenzstruktur (**43**) (siehe Schema 24) beschrieben werden.^[10,139] In der Literatur wird meist eine dritte Grenzstruktur (**44**) mit einer dativen Bindung vom NHC-Liganden zum Phosphiniden-Fragment beschrieben.^[10,77,115] Welche der Grenzstrukturen die reale Bindungssituation am besten beschreibt, hängt von dem phosphorgebundenen Substituenten sowie den elektronischen Eigenschaften des NHC-Liganden ab.^[139]



Schema 24: Resonanzstrukturen für NHC-stabilisierte Phosphinidene.

Am besten lässt sich diese Verbindungsklasse als invers polarisierte Phosphaalkene beschreiben, da sie durch die nur schwache π -Rückbindung vom Phosphoratom zum Carben-Kohlenstoffatom ein negativ polarisiertes Phosphoratom besitzen, was durch Resonanzstruktur **43** hervorgehoben wird, wohingegen herkömmliche Phosphaalkene positiv polarisierte Phosphoratome aufweisen.^[10,115,139,140] Die ^{31}P -NMR-Verschiebung dieser Verbindungen zeigt gegenüber den herkömmlichen Phosphaalkenen ($\delta = 230 - 420$ ppm) einen deutlichen Hochfeldshift ($\delta = (-180) - 160$ ppm), was zeigt, dass in $[(NHC)PR]$ das Phosphoratom deutlich elektronenreicher ist.^[139] Zusätzlich kann die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum, wie bereits erwähnt, als Maß für die π -Akzeptorfähigkeiten der verschiedenen NHCs verwendet werden.^[15,20,139] Hierbei führen stärkere π -Akzeptorliganden zu einen Tieffeldshift, da das Phosphoratom elektronenärmer wird und die Resonanzstruktur **42** die Bindungsverhältnisse besser beschreibt.^[139] Ein stärkerer Doppelbindungscharakter kann auch Auswirkungen auf die

^1H - und ^{13}C -NMR Spektren haben. Dies zeigt sich zum Beispiel beim Vergleich der ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren von $[(\text{IDipp})\text{PPh}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{PPh}]$, da $[(\text{IDipp})\text{PPh}]$ bei Raumtemperatur nur einen scharfen Signalsatz zeigt, welcher aufgrund einer freien Rotation des PPh um die $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P}$ Bindung entsteht.^[20] $[(\text{SIDipp})\text{PPh}]$ hingegen zeigt schon bei Raumtemperatur verbreiterte Signale, was für eine langsamere Rotation spricht.^[20] Beim Abkühlen zeigen beide Verbindungen eine Aufspaltung der Signale in zwei Signalsätze, da die NHC-Liganden nicht mehr identisch sind.^[20] Die Bestimmung der Koaleszenztemperaturen ($T_{\text{Koal.}}$) ermöglicht die Bestimmung der Energiebarriere für die Rotation um die $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P}$ Bindung, wobei $[(\text{SIDipp})\text{PPh}]$ eine höhere Energiebarriere ($\Delta G^{\text{Rot.}}$) aufweist ($[(\text{IDipp})\text{PPh}]$: $T_{\text{Koal.}} = 180 \text{ K}$, $\Delta G^{\text{Rot.}} = 34 \text{ kJ/mol}$; $[(\text{SIDipp})\text{PPh}]$ $T_{\text{Koal.}} = 293 \text{ K}$, $\Delta G^{\text{Rot.}} = 58 \text{ kJ/mol}$), da es sich bei SIDipp um den stärkeren π -Akzeptorliganden handelt und $[(\text{SIDipp})\text{PPh}]$ somit einen höheren Doppelbindungscharakter aufweist.^[20] Ähnliche Beobachtungen konnten in der Arbeitsgruppe von Hänisch gemacht werden beim Vergleich von $[(\text{IMes})\text{PH}]$ ($T_{\text{Koal.}} = 240 \text{ K}$, $\Delta G^{\text{Rot.}} = 57.6 \pm 4 \text{ kJ/mol}$) mit $[(\text{SIMes})\text{PH}]$ ($T_{\text{Koal.}} = 353 \text{ K}$, $\Delta G^{\text{Rot.}} = 90 \pm 15 \text{ kJ/mol}$).^[145]

Dieser nur partielle Doppelbindungscharakter lässt sich auch durch strukturelle Untersuchungen der verschiedenen NHC-stabilisierten Phosphinidene zeigen, da diese längere $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P}$ Bindungen ($169.1 - 179.9 \text{ pm}$) aufweisen im Vergleich zu klassischen Phosphaalkenen ($165 - 167 \text{ pm}$), wobei auch hier eine Verkürzung der $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P}$ Bindungen bei Verwendung von NHCs mit stärkeren π -Akzeptorfähigkeiten zu sehen ist.^[115,139] Auch der N-C-P-R Winkel wird kleiner je stärker die π -Akzeptorfähigkeit des NHC Liganden ist ($[(\text{IMes})\text{PPh}]$ $\angle(\text{C-N-P-R}) = 26.5(7)^\circ$; $[(\text{SIMes})\text{PPh}]$ $\angle(\text{C-N-P-R}) = 19.5(5)^\circ$; $[(\text{OxIMes})\text{PPh}]$ $\angle(\text{C-N-P-R}) = 0.77^\circ$).^[139] In den letzten Jahren wurde auf dem Thema der NHC-stabilisierten Phosphinidene viel Forschungsarbeit betrieben, was an der rasanten Zunahme von Publikationen mit diesem Themenschwerpunkt ersichtlich ist. Über die Ergebnisse aus diesen sollen die folgenden Kapitel einen Überblick bieten.

1.2.2.1. „parent“ Phosphinidene $[(\text{NHC})\text{PH}]$

Seit der ersten erfolgreichen Darstellung eines NHC-stabilisierten „parent“ Phosphinids von Arduengo im Jahr 2010 sind eine große Anzahl verschiedener Verbindungen der Form $[(\text{NHC})\text{PH}]$ publiziert worden.^[7,10,115,139,140] Diese fanden vor allem Verwendung als Lewis-Basen, mit denen verschiedene Lewis-Säuren der 13. Gruppe wie BH_3 ^[146-148], $t\text{Bu}_2\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$)^[145], aber auch Übergangsmetall-Komplexfragmenten wie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ^[147], $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[146,149], $[\text{AuCl}]$ ^[147] oder $[(\eta^6\text{-para-Cymol})\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$)^[150] respektive $[(\eta^5\text{-cp}^*)\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Cl}$)^[150] koordiniert wurden.^[7,139] Auch in diesen Fällen wird erneut bestätigt, dass es sich bei der C=P -Bindung nicht um eine klassische Phosphor-Kohlenstoff Doppelbindung handelt, da teilweise (z.B. für BH_3 , $[\text{AuCl}]$ oder $[\text{W}(\text{CO})_5]$) auch die Komplexbildung von zwei Lewis-Säuren, unter Auflösung der C=P Doppelbindung, möglich ist. Weiterhin ist die Protonierung sowie die Methylierung von

$[(\text{NHC})\text{PH}]$ unter Ausbildung von Phospheniumionen $[(\text{NHC})\text{PH}_2]^+$ bzw. $[(\text{NHC})\text{P}(\text{H})\text{Me}]^+$ in der Literatur beschrieben.^[147]

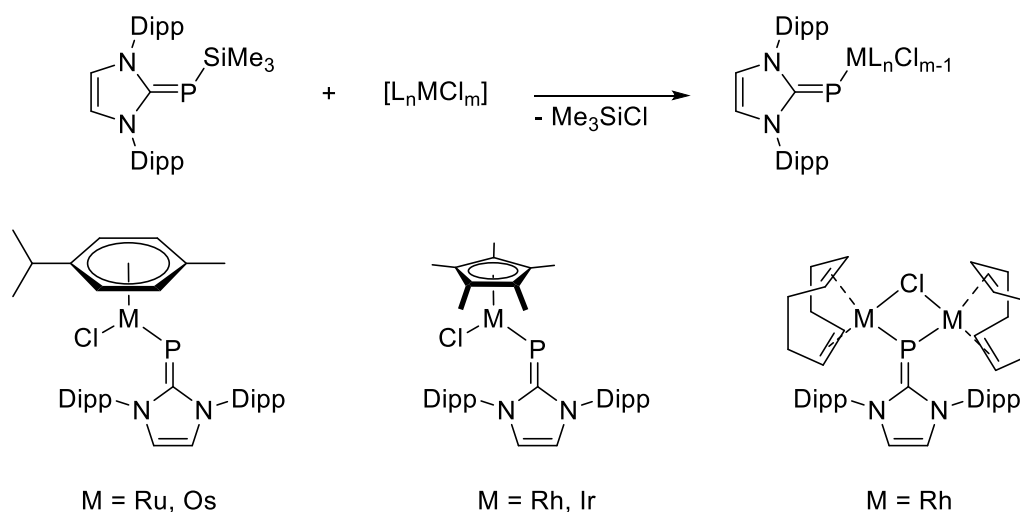
Des Weiteren dienen die NHC-stabilisierten „parent“ Phosphinidene $[(\text{NHC})\text{PH}]$ als Vorläufermoleküle für die mit Alkalimetallen metallierten Verbindungen $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ ^[145], $[(\text{cAAC})\text{PLi}]$ ^[151] und $[(\text{cAAC})\text{PK}]$ ^[152], welche neben einer im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindung die einzigen literaturbekannten Alkalimetall-Phosphinidenidverbindungen darstellen. Zur Synthese der kaliumhaltigen Verbindungen $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ und $[(\text{cAAC})\text{PK}]$ werden die jeweiligen NHC-stabilisierten „parent“ Phosphinidene mit der starken Base Benzylkalium (BnK) deprotoniert.^[145,152] Dabei werden in beiden Fällen unlösliche, stark hydrolyseempfindliche Feststoffe erhalten.^[145,152] Zur Darstellung von $[(\text{cAAC})\text{PLi}]$ ist die Base Methyllithium (MeLi) ausreichend basisch.^[151] Die erhaltene Verbindung kann im Gegensatz zu den anderen Alkalimetall-Phosphinideniden in Tetrahydrofuran (THF) gelöst werden, ohne dass Zersetzung des Lösungsmittels, unter Reprotonierung des Phosphinidenids, eintritt.^[151] Die Alkalimetall-Phosphinidenide können anschließend als Vorläuferverbindungen zur Darstellung neuer Phosphinidene mittels Salzeliminierungsreaktion verwendet werden.^[145,151,152]

1.2.2.2. $[(\text{NHC})\text{PR}]$ mit $R = \text{org. Substituent}$

Allgemein ist auffällig, dass vor allem die Koordinationschemie von phenylsubstituierten Phosphinidenen untersucht wurde. Neben den phenylsubstituierten Phosphinidenen, von denen eine ganze Reihe mit verschiedenen NHC-Liganden in der Literatur beschrieben sind, wurden generell nur sehr wenige Phosphinidene mit anderen, vor allem nicht aromatischen, organischen Substituenten synthetisiert und untersucht.^[7,139,140] Ähnlich der NHC-stabilisierten „parent“ Phosphinidene ist eine Vielzahl an verschiedenen Lewis-Säure/Base Addukten mit $[(\text{NHC})\text{PPh}]$ bekannt.^[7,139] Hierzu zählen beispielsweise eine Reihe von Münzmetallkomplexen $[(\text{IDipp})\text{P}(\text{Ph})(\text{MCl})]$ sowie $[(\text{IDipp})\text{P}(\text{Ph})(\text{MCl})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), wobei die Koordination von zwei Äquivalenten der Lewis-Säure $[\text{AgCl}]$ nicht beobachtet wurde.^[143] Wird ein Chlorid-Ligand des Komplexes $[(\text{IDipp})\text{P}(\text{Ph})(\text{AuCl})_2]$ abstrahiert und durch ein schwach-koordinierendes Anion, wie Tetrakis(3,5-bis(trifluor-methyl)phenyl)borat (BAr^{F}), ersetzt, zeigt der erhaltene Komplex eine katalytische Aktivität in Zykloisomerisierungs-Reaktionen.^[143] Auch Phosphinidene mit anderen aromatischen Substituenten wie Mesityl-, 2,6-Dimesitylphenyl oder 4-Methylphenyl sind literaturbeschrieben.^[115,139] Aliphatisch substituierte Phosphinidene hingegen sind bisher nahezu unbekannt.^[139] Nur zwei Vertreter dieser Substanzklasse, nämlich $[(\text{cAAC})\text{P}n\text{Bu}]$, welches durch Umsetzung des vorher beschriebenen $[(\text{cAAC})\text{PLi}]$ mit n -Butylbromid erzeugt wurde, sowie $[(\text{IMes})\text{PCF}_3]$, welches wiederum durch Spaltung des zyklischen Tetraphosphans $[\text{P}(\text{CF}_3)]_4$ mit dem freien NHC IMes entsteht, sind bereits bekannt.^[110,151]

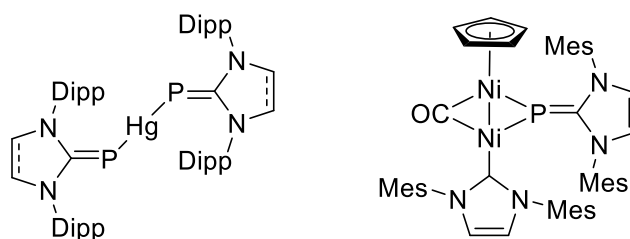
1.2.2.3. $[(NHC)PR]$ mit $R = \text{Übergangsmetallfragment } [ML_n]^+$

Das Feld der Übergangsmetall-Phosphinidenid-Komplexe, also neutraler Übergangsmetallkomplexe, welche mindestens einen anionischen Phosphinidenid-Liganden $[(NHC)P]^-$ tragen, ist kaum untersucht. Eine Möglichkeit diese zu erzeugen wurde 2014 von *Tamm* vorgestellt, wobei $[(NHC)PSiMe_3]$ als Vorläuferverbindung verwendet wird und zusammen mit verschiedenen Übergangsmetallchloriden Trimethylsilylchlorid-Eliminierungen durchgeführt werden, welche in Schema 25^[83,150] dargestellt sind.^[83,150]



Schema 25: Synthese von Übergangsmetall-Phosphinidenid-Komplexen nach *Tamm*.

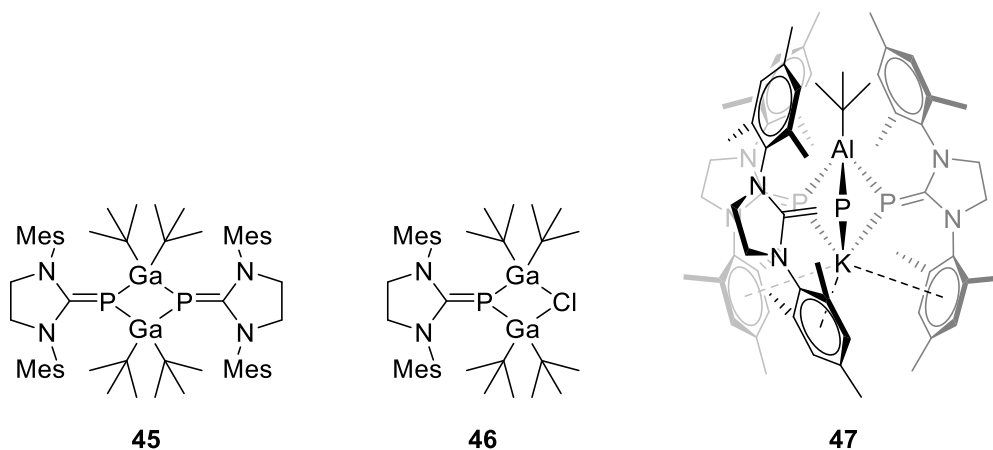
Die Reaktion von Quecksilber(+II)-chlorid mit $[(SIDipp)PH]$ oder $[(IDipp)PH]$ in Anwesenheit von DBU (1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en) führt zur Bildung von $[(NHC)P]_2Hg$.^[144] Ein weiteres Beispiel für einen Übergangsmetall-Phosphinidenid-Komplex ist ein binuklearer Nickel(+I)-Komplex (siehe Schema 26)^[144,153], welcher in einer Reaktion von $[Na(OCP)]$ mit zwei Äquivalenten $[(IMes)Ni-\eta^5-cp]$ entsteht.^[153] Weitere Übergangsmetall-Phosphinidenid-Komplexe, sind nach meinem Wissen nicht in der Literatur beschrieben.



Schema 26: Quecksilber(+II)- und Nickel(+I)-Phosphinidenidkomplexe.

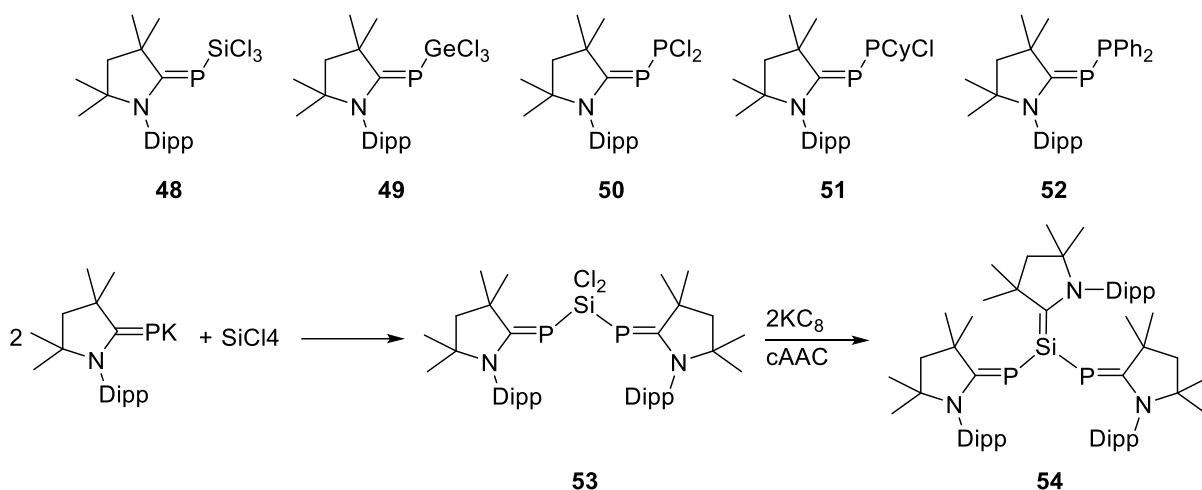
1.2.2.4. $[(\text{NHC})\text{PR}]$ mit $R = \text{Hauptgruppenfragment}$

Auch NHC-stabilisierte Phosphinidene $[(\text{NHC})\text{PR}]$ mit $R \neq \text{H}$, organischer Substituent oder Übergangsmetall-Komplexfragment sind bisher wenig untersucht worden. Neben dem bereits erwähnten $[(\text{NHC})\text{PSiMe}_3]$ der Arbeitsgruppe *Tamm*, sind nur eine Handvoll hauptgruppensubstituierte Phosphinidene bekannt.^[7,83] Die in Kapitel 1.2.2.1 bereits erwähnten Alkalimetall-Phosphinidenide wurden bereits zur Synthese von hauptgruppensubstituierte Phosphinidenen verwendet.^[145,151,152] Die Arbeitsgruppe *von Hänisch* zeigte, dass $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ ein geeignetes Startmaterial zur Synthese von Gruppe 13-substituierten Phosphinidenen ist, wobei NHC-stabilisierte 13/15-Zyklen erhalten werden, welche die NHC-Liganden nicht am Gruppe 13 sondern am Gruppe 15 Element tragen.^[145] Dabei wurden je nach stöchiometrischen Verhältnis der Edukte $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ und $t\text{Bu}_2\text{MCl}$ verschiedene Phosphinidenide erhalten.^[145] In der Reaktion von $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ und $t\text{Bu}_2\text{GaCl}$ im Verhältnis 1:1 wurde Verbindung **45** erhalten, wohingegen bei einem stöchiometrischen Verhältnis 1:2 an das Monomer des 13/15-Zykluses **45** ein weiteres Äquivalent des Trielchlorids gebunden wird und so ein PGa_2Cl -Vierring (**46**) gebildet wird.^[145] Wird hingegen $t\text{Bu}_2\text{AlCl}$ in dieser Reaktion (optimiertes Verhältnis 1:0.66) eingesetzt, wird ein Äquivalent $t\text{Bu}_3\text{Al}$ abgespalten und gleichzeitig das trigonal bipyramidale Käfigmolekül **47** (Siehe Schema 27) erhalten.^[145]



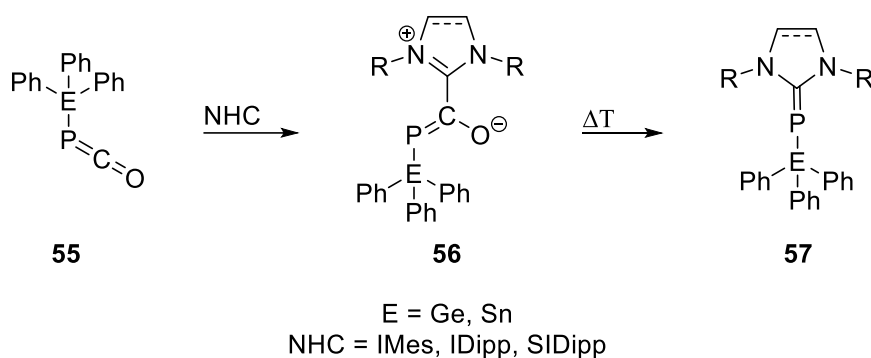
Schema 27: Triel-substituierte Phosphinidenide nach *von Hänisch* et al.

Auch die kurz darauf von *Roesky* dargestellten $[(\text{cAAC})\text{PLi}]$ und $[(\text{cAAC})\text{PK}]$ wurden zur Synthese einer Reihe hauptgruppensubstituierte Phosphinidene verwendet.^[151,152] Während das lithiierte Phosphinidenid vor allem in Reaktionen mit beispielsweise SiCl_4 (**48**), GeCl_4 (**49**), PCl_3 (**50**) CyPCl_2 (**51**) und Ph_2PCl (**52**) zur Substitution von lediglich einem Chloridliganden eingesetzt wurde, konnte mit $[(\text{cAAC})\text{PK}]$ ein phosphinidenid-stabilisiertes Silylen (**54**) erzeugt werden.^[151,152]



Schema 28: Synthese von Hauptgruppen-Phosphinidenen mittels [(cAAC)PLi] und [(cAAC)PK].

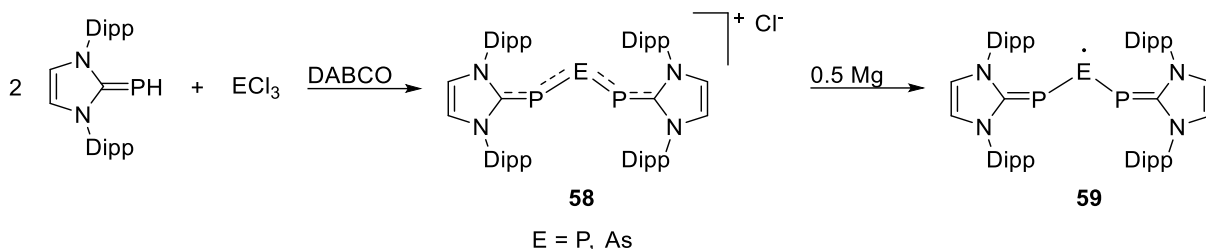
Dazu wird zunächst das Alkalimetall-Phosphinidenid in einer zweifachen Salzeliminierungs-Reaktion mit SiCl_4 zum Bisphosphiniden-Si(+IV)-Komplex (**53**) umgesetzt (siehe Schema 28)^[151,152], welcher anschließend mit zwei Äquivalenten KC_8 in Gegenwart von freiem cAAC zum Silylen (**54**) reduziert wird.^[151,152] Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Gruppe 14 substituierten Phosphinidenen wurde von *Grützmacher* entwickelt.^[154]



Schema 29: Synthese von triphenyltetrel substituierten Phosphinidenen.

Diese Synthese erinnert stark an die Darstellung von NHC-stabilisierten „parent“ Phosphinidenen mittels $[\text{Na}(\text{OCP})]$.^[141,142,155] Die triphenyltetrel substituierten Phosphaketene (**55**) werden in einem ersten Schritt durch einen NHC-Liganden koordiniert.^[154] Die dabei entstehenden NHC-stabilisierten Phosphaketene Addukte (**56**) können anschließend thermisch, unter Abspaltung von Kohlenstoffmonooxid (siehe Schema 29), zu den triphenyltetrel substituierten Phosphinidenen (**57**) umgesetzt werden.^[154] Für $\text{E} = \text{Silicium}$ ist diese Synthesestrategie nicht zielführend, da das NHC-stabilisierte Phosphaketene-Addukt umlagert, sodass sich das Sauerstoffatom in die Phosphor-Silicium-Bindung einschleibt und $[(\text{NHC})=\text{C}=\text{P}-\text{O}-\text{SiPh}_3]$ gebildet wird.^[154] Der gleichen

Arbeitsgruppe gelang es Gruppe 15 substituierte Phosphinidene, durch Umsetzung von zwei Äquivalenten [(IDipp)PH] mit ECl_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) in Anwesenheit von DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan), zu erzeugen.^[155] Dabei bilden sich kationische tripentel-Allylsysteme (**58**), die schließlich mit Magnesium zum neutralen phosphor-/arsenzentrierten Radikal (**59**) (siehe Schema 30)^[155] reduziert werden können.^[155]



Schema 30: Kationische und radikalische Gruppe 15 substituierte Phosphinidene.

Bei den Verbindungen **58** und **59** handelt es sich um intensiv farbige Feststoffe. Sie weisen im Festkörper vergrößerte $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P}$ Bindungslängen im Vergleich zum „parent“ Phosphiniden und gleichzeitig verkürzte P-P bzw. P-As Bindungslängen auf, was auf einen Mehrfachbindungsanteil schließen lässt und durch quantenchemische Rechnungen ebenfalls bestätigt wird (WBI P-P: 1.14 – 1.44).^[155] Die analoge Reaktion von [(SIDipp)PH] mit RPhCl_2 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{NiPr}_2, \text{NMe}_2$) oder $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ führt ebenfalls zur Bildung von Phosphor-Phosphor-Bindungen und es bilden sich Diphosphane der Form $[(\text{NHC})\text{P-P}(\text{Cl})\text{R}]$, welche durch die verbleibende Chlorfunktionalität am Phosphoratom weiter derivatisiert werden können, wobei beispielsweise größere NHC-stabilisierte Phosphorcluster erhalten werden können.^[156]

2. Aufgabenstellung

Die Arbeitsgruppe von Hänisch hat mit der Synthese eines Alkalimetall-Phosphinidenids einen neuen Zugangsweg zu neuen Hauptgruppen-substituierten Phosphinidenen aufgezeigt, welcher im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen eine allgemeine Anwendbarkeit in Aussicht stellt und nicht auf spezielle Substrate beschränkt ist.^[145] Bisherige Arbeiten zeigten, dass sich der Präkursor [(SImes)PK] für die Synthese von neuen 13/15-Verbindungen eignet, welche einen NHC-Liganden am Gruppe 15-Element tragen.^[145] In der Literatur sind weiterhin nur eine Handvoll weiterer Hauptgruppen-substituierter Phosphinidene beschrieben.^[10,139,144,154]

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Anwendbarkeit des kürzlich entwickelten Präkursors [(SImes)PK] zur Generierung neuer Hauptgruppen-substituierter Phosphinidene. Dabei sollte vor allem gezeigt werden, dass dieser Präkursor nicht wie die bisher in der Literatur diskutierten Zugangswege auf ein bestimmtes Substrat limitiert ist. Hierzu sollte das Reaktionsverhalten gegenüber Hauptgruppen-Elementhalogeniden der 13., 14. sowie 15. Gruppe untersucht werden. Weiterhin stand im Fokus die, in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Verbindung [(SImes)PK], durch Reaktionen mit beispielsweise anderen Alkalimetallkomplexen, in lösliche Komplexverbindungen zu überführen. Dies soll Reaktionen mit ebenfalls in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln schwer löslichen Hauptgruppen-Elementhalogeniden ermöglichen.

Außerdem war die Synthese neuer Alkalimetall-Phosphinidenide mit größerem sterischen Anspruch am NHC-Liganden von großem Interesse, da dies der Aufklärung dient, welchen Einfluss die veränderten sterischen Eigenschaften des NHC-Liganden auf die daraus dargestellten Hauptgruppen-substituierter Phosphinidene haben.

Reaktion von [(NHC)PK] mit Halogeniden der 13. Gruppe

Hierbei lag der Fokus auf der Synthese von neuen 13/15-Zyklen, welche am Gruppe 13-Element Halogenidliganden tragen. Dies sollte eine weitergehende Funktionalisierung durch Anbringen neuer Substituenten beispielsweise durch Salzeliminierungs-Reaktionen ermöglichen. Des Weiteren sollten die Verbindungen durch Reduktion einen Zugang zu niedervalenten Gruppe 13-Verbindungen mit Phosphinidenid-Liganden ermöglichen. Auch sollten Versuche unternommen werden Verbindungen mit Substituenten mit großem sterischen Anspruch am Gruppe 13-Element zu synthetisieren, um so eine Dimerisierung verhindern zu können.

Reaktion von [(NHC)PK] mit Halogeniden 14. Gruppe

Ein besonderer Schwerpunkt in dieser Arbeit wurde auf die Darstellung von Gruppe 14 substituierten Phosphinidenen gelegt, da zum Einen zu Beginn dieser Arbeit nahezu keine Vertreter dieser Substanzklasse in der Literatur beschrieben waren und zum Anderen die niedervalenten Gruppe 14-Elementhalogenide in der Oxidationsstufe (+II) leicht zugänglich sind. Dies sollte die Darstellung von niedervalenten Gruppe 14-Phosphinidenen ermöglichen. Derartige sind bisher wenig untersucht und sollten einen Zugang zu Mehrfachbindungen zwischen Phosphor- und Tetrelatom ermöglichen.

Reaktion von [(NHC)PK] mit Halogeniden 15. Gruppe

Auch die Synthese von Gruppe 15-substituierten Phosphinidenen war ein Schwerpunkt dieser Arbeit. Hierbei lag ein besonderes Augenmerk auf der Synthese von P-E (E = P, As, Sb, Bi) Bindungen der schweren Pnicogene Antimon und Bismuth, da nur sehr wenige molekulare Verbindungen mit P-Sb und vor allem P-Bi Bindungen in der Literatur beschrieben sind. Weiterhin können die Gruppe 15-substituierten Phosphinidene, da sie mehrere unterschiedliche Pnicogenatom mit freien Elektronenpaaren beinhalten, als *Lewis*-Basen in der Koordinationschemie eingesetzt werden.

3. Kumulativer Teil

Chemical Communications **2018**, 54, 2659-2661.

Phosphaalkene-substituted organo-group 15 compounds: synthesis and characterisation of (NHC)P-EtBu₂ (E = P, As, Sb and Bi)

Markus Balmer, Hannah Gottschling und Carsten von Hänisch

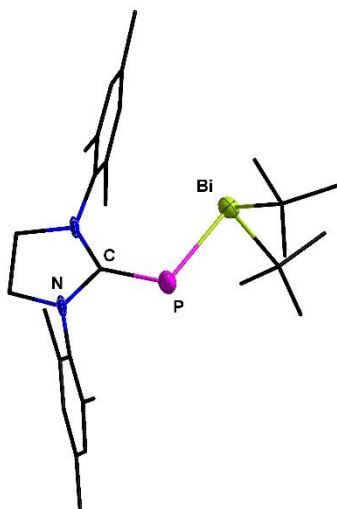
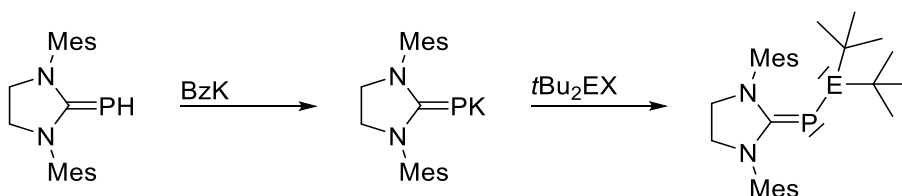


Abbildung 6: Molekülstruktur von [(SIMes)PBiEtBu₂] im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt.

In dieser Publikation wird die Synthese von Gruppe 15-Verbindungen, die Phosphinidenid-Liganden am Pnicogenatom tragen, beschrieben. Diese wurden in Salzeliminierungs-Reaktionen zwischen dem NHC-stabilisierten Alkalimetall-Phosphinidenid [(SIMes)PK] und dem jeweiligen Di-*tert*-butyl-Elementchlorid oder -bromid (*t*Bu₂EX mit E = P, As, Sb, Bi; X = Cl, Br) dargestellt (siehe Schema 31).



Schema 31: Synthese von [(SIMes)PEtBu₂] (E = P, As, Sb, Bi).

Die in den Salzeliminierungs-Reaktionen erhaltenen Verbindungen [(SIMes)PEtBu₂] wurden mittels ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-, IR-Spektroskopie, sowie durch Einkristallstruktur- und Elementaranalyse charakterisiert. Exemplarisch ist die Molekülstruktur im Kristall von

[(SImes)PBitBu₂] in Abbildung 6 dargestellt. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass bei allen Verbindungen dieses Typs die π -Bindung der C_{NHC}=P Doppelbindung das HOMO darstellen, wohingegen das LUMO immer ein antibindendes Orbital an den Mesitylsubstituenten ist. Bei der P-E Bindung handelt es sich um klassische Einfachbindungen. Vor allem die Verbindungen [(SImes)PSbtBu₂] sowie [(SImes)PBitBu₂] sind hervorzuheben, da bisher nur sehr wenige Beispiele für molekulare Phosphastibane bzw. -bismuthane in der Literatur beschrieben sind.

Beschreibung der eigenen Anteile:

Die in dieser Publikation beschriebenen synthetischen Arbeiten wurden von mir durchgeführt. Ausnahmen hiervon bilden die Reproduktion von [(SImes)PAstBu₂], zum Zweck der Züchtung von Einkristallen für die Einkristallstrukturanalyse die durch *Hannah Gottschling* im Rahmen eines Vertiefungspraktikums unter meiner Anleitung durchgeführt wurden. Auch die erste Darstellung von [(SImes)PBitBu₂], welches zunächst aber ausschließlich durch ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde, wurde von *Hannah Gottschling* unter meiner Anleitung durchgeführt. Die weitere Analytik für die beiden Verbindungen, ebenso wie die quantenchemischen Rechnungen wurden von mir durchgeführt. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden teilweise in der Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen und anschließend von mir ausgewertet und interpretiert. Die Datensätze für die Kristallstrukturen wurden von der Serviceabteilung für Einkristallstrukturanalyse der Philipps-Universität Marburg aufgenommen und anschließend von mir gelöst und verfeinert. Die Elementaranalysen wurden von der Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Elementaranalytik durchgeführt. Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Carsten von Hänisch verfasst.

Cite this: *Chem. Commun.*, 2018, 54, 2659Received 1st February 2018,
Accepted 16th February 2018

DOI: 10.1039/c8cc00899j

rsc.li/chemcomm

Phosphaalkene-substituted organo-group 15 compounds: synthesis and characterisation of (NHC)P–EtBu₂ (E = P, As, Sb and Bi)[†]

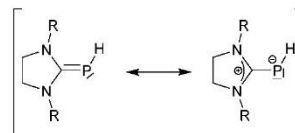
Markus Balmer, Hannah Gottschling and Carsten von Hänisch *

Herein, we present the synthesis and characterisation of new group 15 element compounds with low valent phosphorus atoms as substituents. This new series of compounds includes the heavier group 15 elements and represents the rare group of compounds with a direct P–E bond (E = P, As, Sb and Bi).

Phosphinidenes are the phosphorus analogues of carbenes. Until 2016 they were observed only in frozen matrices due to their exceptional reactivity. However in 2016 the group of Bertrand described a “bottle-able” phosphenide with a sterically demanding substituent.^{1–4} To stabilise these reactive species, two different approaches prevailed. At first, these compounds were captured as (terminal) ligands in metal complexes, especially with transition metals, which are summarised in several review articles.^{1,3,5,6} The phosphorus atom in these complexes shows electrophilic or nucleophilic behaviour.³ This strongly depends on the ability of the metal complex to accept or donate the electron density, which is mainly influenced by the spectator ligands also binding to the metal centre, as shown by quantum chemical calculations by the group of Lammertsma.^{3,7} The other approach to stabilise phosphenides with N-heterocyclic carbenes (NHCs) was first shown by Robinson and co-workers in 2010.⁸ These NHC-stabilised phosphenides are known as “parent phosphenides” and a huge variety of species with different carbenes are known so far.^{8–13} Overall, these compounds are best described by the mesomeric structures shown in Scheme 1.^{8,10}

The ³¹P NMR shift, the elongated P–C bond and quantum chemical calculations predict an ylidic structure.⁸ This is also confirmed by the ability of these compounds to act as a 4-electron donor (e.g. in (IMes)PH(BH₃)₂), where both electron pairs interact with the Lewis base BH₃.¹²

The phosphorus-bound hydrogen atom is unreactive towards most bases. Only a few examples for complexes with an



Scheme 1 Mesomeric structures of NHC-stabilised phosphenides.

NHC-phosphenidyl ligand are known. The reaction of (NHC)PH with HgCl₂ in the presence of DBU leads to the formation of (NHC)P–Hg–P(NHC).⁹ Also, some transition metal phosphenidyl complexes are known. These complexes are formed under desilylation of the precursor (NHC)P–SiMe₃.¹⁴ Another approach by the group of Grützmacher leads to phosphenidyl complexes of tin and germanium by the reaction of Ph₃T–P=C=O (T = Sn, Ge) with an NHC to generate (NHC)P–TPh₃ with elimination of CO.¹⁵ A very similar reaction of [Na(dme)PCO]₂ with an NHC or (NHC)HCl is known as one possible access to (NHC)PH.^{10,13}

Recently, we focused on the synthesis of a deprotonated phosphenide as a precursor for the synthesis of new main group complexes with a phosphenidyl ligand. Lately, we were able to deprotonate the “parent phosphenides” SIMesPH, which bear a saturated NHC ligand to generate the metallated species (SIMes)PK (SIMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-ylidene). Subsequently, we use this compound for the formation of new main group metal complexes such as [(SIMes)PGarBu₂].¹¹

Based on our previous results, we herein present our latest achievements in the synthesis of new pnictogen compounds functionalised with low valent phosphorus atoms (Scheme 2). This class of compounds is poorly examined, with only a few known examples for phosphorus or arsenic.^{10,16,17} Until now, there have been no antimony or bismuth compounds of this type reported.

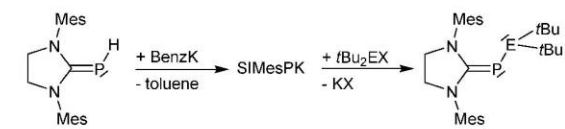
In order to synthesise a diphosphane with one low valent phosphorus atom, a reaction between (SIMes)PK, which was synthesised according to the literature,¹¹ and *t*Bu₂PCl was performed, and [(SIMes)PP*t*Bu₂] (1) was obtained in moderate yield. Suitable crystals for X-ray diffraction experiments were grown in toluene at –32 °C.

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany.

E-mail: haenisch@staff.uni-marburg.de; Tel: +49-6421-28-25612

[†] Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental procedures and analytical data. CCDC 1584228–1584231. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8cc00899j

Communication



Scheme 2 General synthesis of compound **1–4** (for E = P, As, Sb and Bi, X = Cl, Br).

Compound **1** is an example of a diphosphane with the formal oxidation state +2 at both phosphorus atoms but with different coordination numbers. Only a few examples of this type of compounds are known so far. One is (IDipp)PP(Cl)Ph, (1,3-bis(2,6-di-isopropylphenyl)imidazol-2-ylidene), which was synthesised by Grützmacher and co-workers in 2016 and includes an opportunity for further functionalisation.¹⁶ Also the group of Weber did a seminal work in the field of amino-substituted phosphalkenes.¹⁸ The ³¹P NMR spectrum of **1** shows two signals for the different phosphorus atoms. The phosphorus atom adjacent to the carbene shows a downfield shift to –54.4 ppm (¹J_{P-P} = 252 Hz) compared to the hydrogen-substituted compound (SIMes)PH (–125.2 ppm).¹¹ Compared to the literature known compound (IDipp)PP(Cl)Ph (–17.3 ppm), a significant highfield shift is observed.¹⁶ The ³¹P NMR shift of the *tert*-butyl-substituted phosphorus atom in **1** (18.5 ppm) is again highfield shifted in comparison with (IDipp)PP(Cl)Ph (157.6 ppm) due to the absence of a chlorine substituent in **1**. The chemical shift is, however, close to the one observed for *t*Bu₂PP*t*Bu₂ (40.6 ppm).^{16,19} A hindered rotation along the C_{NHC}–P bond as observed for (SIMes)PH could not be seen for compound **1** at room temperature.¹¹ This can be explained by the smaller double bond character of the C–P bond in **1** which is provided by the WBI (Wiberg bond index) which is slightly smaller in **1** (1.5063) than in (SIMes)PH (1.6411). This WBI indicates that the best description for the P–C bond in this kind of compounds is as inverse polarised phosphalkenes (see Scheme 1 for mesomeric structures). The HOMO–LUMO gap is about 2.769 eV in **1** and is therefore in good accordance with the HOMO–LUMO gap in (SIMes)PH (2.716) (for depiction of the HOMO and LUMO, see the ESI†). The C_{NHC}–P bond length in **1** (175.96(1) pm) is shorter than in (IDipp)PP(Cl)Ph (180.17 pm), indicating a higher π -backbonding from the phosphorus atom to the NHC-ligand, which is typical for such compounds with saturated backbones. This phenomenon is also observed for the (SIMes)PH compound in comparison with (IMes)PH.¹¹ The C_{NHC}–P bond length in **1** is in good accordance with that in (SIMes)PH (174.64(16) pm). So the steric stress of the *t*Bu₂P groups only has a very small impact on this bond. The P–P bond length in **1** with 219.38(6) pm is slightly longer than in (IDipp)PP(Cl)Ph (212.35(6) pm) due to the steric strain of the *tert*-butyl substituents.¹⁶ Also, the C_{NHC}–P–P angle is slightly widened in **1** (C_{NHC}–P–P 104.11(6)° in comparison to 96.35(6)° in (IDipp)PP(Cl)Ph).¹⁶

The higher homologue of **1**, the arsenic compound (SIMes)-PAs*t*Bu₂ (**2**), was obtained in moderate yield by the reaction of (SIMes)PK with *t*Bu₂AsCl. Compound **2** is a very rare representative of heavier group 15 compounds with phosphalkene as a substituent. As far as we know, there are only two other examples of such compounds. One is the ionic species [(IDipp)₂(μ -PAsP)]⁺[Cl][–],

which can be converted into the radical species [(IDipp)₂(μ -PAsP)] by reaction with magnesium.¹³ The ³¹P NMR spectrum of compound **2** shows a signal at –46.6 ppm, which is slightly downfield shifted in comparison with **1** (–53.5 ppm). Also, in the ¹H and ¹³C NMR spectra many similarities are found. *E.g.* the ¹³C NMR shifts of the C_{NHC} atom are 187.9 ppm (¹J_{P-C} = 103.6 Hz) in **2** and 188.3 ppm (¹J_{C-P} = 99.5 Hz) in **1**. The C_{NHC}–P bond length as well as the C_{NHC}–P–As angle in **2** are nearly equal to the corresponding ones in **1**. A comparison of compound **2** with [(IDipp)₂(μ -PAsP)]⁺[Cl][–] (³¹P NMR shift 218.92 ppm and *d*_{P-As} = 220.2(1) pm) as well as with [(IDipp)₂(μ -PAsP)] (*d*_{P-As} = 225.6(1)–226.6(1) pm) is difficult since the electronic situation is different due to the delocalised bonding in these compounds.¹³

In order to obtain even heavier group 15 phosphinidene compounds, a reaction between (SIMes)PK and *t*Bu₂SbCl was performed, and (SIMes)PSb*t*Bu₂ (**3**) (see Fig. 1) was obtained in moderate yields.

Compounds with a P–Sb bond are very rare in the literature. Only some phosphine complexes of Sb³⁺ have been reported (*e.g.* [(Ph₃P)₂SbPh₂](PF₆)), often bearing chloro ligands at the antimony atom.^{20,21} As far as we know, until now, no neutral compound with a threefold bond, organic substituted antimony and a direct P–Sb bond has been described in the literature. Compound **3** is very similar to **1** and **2**. The structural parameters strongly resemble each other. The P–Sb bond (250.31(5) pm) is elongated in comparison with the P–As bond in **2** and, as expected, shorter than in [(Ph₃P)₂SbPh₂](PF₆) (259.50(12) pm), due to the different type of binding and lower coordination number.²¹ Polycyclic Sb–P compounds like [Sb₄(PSiMe₂Thex)₄] (249.4–252.4 pm) or [Sb₂(PSiPh₂*t*Bu)₄] (254.4–255.9 pm) show very similar P–Sb

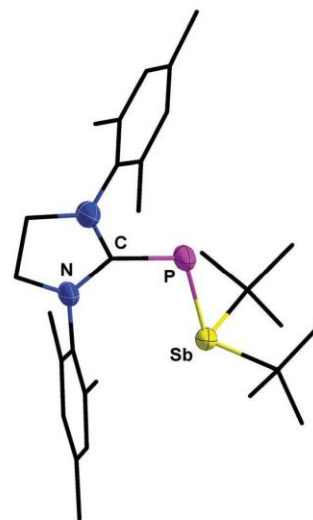


Fig. 1 Exemplary molecular structure of **3**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity (see the ESI† for depiction of the molecular structures of compounds **1**, **2** and **4**). Thermal ellipsoids for **3** represent a 90% probability level, carbon atoms are depicted as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths/pm and angles/°: P–Sb 250.31(5); P–C_{NHC} 176.35(18); C_{NHC}–P–Sb 106.90(6).

Table 1 Analytical data for compounds 1–4

	1	2	3	4
$d(\text{P-E})/\text{pm}$	219.38(6)	231.33(4)	250.31(5)	260.32(16)
$d(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P})/\text{pm}$	175.96(17)	175.93(16)	176.35(18)	174.73(69)
$\angle(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-E})/^\circ$	104.11(6)	105.21(6)	106.90(6)	109.1(2)
$\delta^{31}\text{P}/\text{ppm}$	−54.4	−46.6	−72.6	−50.7
$\delta^{13}\text{C}/\text{ppm}$ C_{NHC}	188.3	187.9	188.1	186.5
$^1J_{\text{P-C(NHC)}}/\text{Hz}$	99.5	103.6	111.5	117.7

distances.²² Again, a small widening of the $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-Sb}$ angle is observed in comparison with the $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-P}$ and $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-As}$ angles in **1** and **2**. In the ^{31}P NMR spectrum a singlet at -72.6 ppm is found. This reflects the higher metallic character of antimony in comparison to arsenic, and therefore the increased electron density on the phosphorus atom resulting in a highfield shift. Once again no indication for a hindrance of the rotation along the $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P}$ bond was found in the ^1H NMR spectrum.

In a similar reaction with $t\text{Bu}_2\text{BiBr}$ the (SImes)PBi $t\text{Bu}_2$ compound (**4**) was obtained in moderate yields. Compound **4** represents bismuthane bearing a phosphorus substituent and two organic substituents. The only related compounds known in the literature are complexes of Bi^{3+} with phosphine ligands like $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{BiPh}_2]\text{PF}_6$ and the cyclic compound $[(\text{Me}_2\text{PBiMeBiMePMe}_2)\text{-Mo}(\text{CO})_4]$, which was characterised solely by NMR spectroscopy and elemental analysis.^{21,23} Also some molecular compounds without organic substituents at the bismuth atom such as $[\text{BiP}(\text{SiPh}_2t\text{Bu})_2]_2$ or the bicyclic species $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ and $[\text{Bi}(\text{P}(t\text{Bu}_3)_2)]^-$ are known in the literature.^{24,25} In comparison with the previously presented compounds **1–3**, the observed trends continue (see Table 1). The P–Bi bond length extends to 260.32(16) pm, which constitutes nearly the sum of the covalent radii of phosphorus and bismuth.²⁶ Compared with the known $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{BiPh}_2]\text{PF}_6$ (293.7(3)–296.8(3) pm) the Bi–P bond length is much shorter, due to the different electronic situation and coordination number at the bismuth atom.²¹ The Bi–P distances in $[\text{BiP}(\text{SiPh}_2t\text{Bu})_2]_2$ (264.82 pm) or the bicyclic $[\text{Bi}_2(\text{PSiPh}_2t\text{Bu})_4]$ (266.3(6)–269.5(6) pm) are only sparsely widened.^{24,27} The $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P}$ bond length is not affected by the exchange of the substituent at the phosphorus atom. This is confirmed by minor differences in the chemical shift of the C_{NHC} in the ^{13}C NMR spectra, which show that the electronic situation at this carbon atom is not affected by the exchange of the substituent at the phosphorus atom, but an increase of $^1J_{\text{C-P}}$ with increasing atomic number is observed. The $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-Bi}$ angle is calculated to be $109.1(2)^\circ$. In the ^{31}P NMR spectra a singlet at a chemical shift of -50.7 ppm is observed.

Compound **4** is very sensitive towards light, temperature, air and moisture. Especially in a highly concentrated solution (e.g. for NMR spectroscopy or while removing the solvent from the crystals), a fast decomposition within seconds to minutes is visible by precipitation of a black powder or a colour change of the solid to black. This caused difficulties in gathering the analytical data, especially concerning elemental analysis.

The recently published compound (SImes)PK, which was obtained by deprotonation of the corresponding phosphinidene

(SImes)PH with a very strong base, is a suitable precursor for new compounds with a phosphinidyne substituent.¹¹ Herein, we present the synthesis and properties of new group 15 compounds with low valent phosphorus atoms as substituents which were obtained by salt elimination between (SImes)PK and $t\text{Bu}_2\text{EX}$ (E = P, As, Sb; X = Cl; E = Bi: X = Br). In particular, the antimony and bismuth species are new examples of very rare compounds with P–E bonds. The successful synthesis of these compounds shows that (SImes)PK is a suitable precursor for even more new phosphinidene compounds, which is currently under investigation.

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- K. Lammertsma and M. J. M. Vlaar, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 1127–1138.
- X. Li, S. I. Weissman, T. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley and A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7899–7900.
- H. Aktas, J. C. Slootweg and K. Lammertsma, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 2102–2113.
- L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz and G. Bertrand, *Chemistry*, 2016, **1**, 147–153.
- A. H. Cowley and A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 81–87.
- A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 445–451.
- A. W. Ehlers, E. J. Baerends and K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2831–2838.
- Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer and G. H. Robinson, *Organometallics*, 2010, **29**, 4778–4780.
- M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, H. Grützmacher, C. a. Faradji and P. G. Pringle, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 5999–6003.
- M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmacher and D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 649–658.
- O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend and C. von Hänisch, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 7620–7623.
- O. Lemp and C. von Hänisch, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2016, **191**, 659–661.
- A. M. Tondreau, Z. Benkö, J. R. Harmer and H. Grützmacher, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 1545–1554.
- A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones and M. Tamm, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 13568–13572.
- Z. Li, X. Chen, Y. Li, C. Su and H. Grützmacher, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 11343–11346.
- A. Beil, R. J. Gilliard and H. Grützmacher, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 2044–2052.
- R. Kinjo, B. Donnadieu and G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 5930–5933.
- L. Weber, *Compr. Heterocycl. Chem. III*, Elsevier, 2008, pp. 695–747.
- D. L. Dodds, M. F. Haddow, A. G. Orpen, P. G. Pringle and G. Woodward, *Organometallics*, 2006, **25**, 5937–5945.
- B. A. Chalmers, M. Bühl, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin and P. Kilian, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 7520–7531.
- N. L. Kilah, S. Petrie, R. Stranger, J. W. Wielandt, A. C. Willis and S. B. Wild, *Organometallics*, 2007, **26**, 6106–6113.
- D. Nikolova and C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 378–382.
- O. Stelzer, E. Unger and V. Wray, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 3430–3437.
- C. von Hänisch and D. Nikolova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 4770–4773.
- M. A. Beswick, N. Choi, A. D. Hopkins, Y. G. Lawson, M. McPartlin, A. Rothenberger, D. Stalke, A. E. H. Wheatley and D. S. Wright, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 3053–3055.
- R. Blom and A. Haaland, *J. Mol. Struct.*, 1985, **128**, 21–27.
- C. von Hänisch and S. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, **635**, 2230–2235.

Supplementary Information

“Phosphaalkene-substituted organo-group 15 compounds: Synthesis and characterisation of (NHC)P-EtBu₂ (E = P, As, Sb, Bi)”

*Markus Balmer, Hannah Gottschling and Carsten von Hänisch**

^a Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35043 Marburg, Germany, Fax: +49-6421-2825653. E-Mail: haenisch@chemie.uni-marburg.de

Content

Experimental.....	S2
NMR spectra.....	S4
Compound 1 (SIMes)PPtBu ₂	S4
Compound 2 (SIMes)PAsEtBu ₂	S5
Compound 3 (SIMes)PSbEtBu ₂	S6
Compound 4 (SIMes)PBiEtBu ₂	S7
X-ray structure analysis.....	S8
Computational Details.....	S10
References.....	S11

Experimental

All manipulations were performed under an inert argon atmosphere using standard *Schlenk* techniques. The solvents were dried by standard procedures and freshly distilled before used. The storage and use of moisture or air sensitive substances were carried out under an inert argon atmosphere in a glovebox. (SiMes)PK,¹ tBu₂PtCl,² tBu₂AsCl,³ tBu₂SbCl,⁴ tBu₂BiBr⁵ were prepared according to literature methods. NMR spectra were recorded on a Bruker AV II 300 or AV III HD 300. The coupling constants *J* were reported in Hertz (Hz) and the chemical shift (δ) is given in ppm relative to the standard (³¹P: H₃PO₄; ¹H, ¹³C: SiMe₄). IR-spectra were recorded on a Bruker ALPHA FT-IR with a diamond ATR (500-4000 cm⁻¹). Elemental analyses were performed on an ELEMENTAR Vario Microcube and the content is reported in %.

General procedure:

(SiMes)PK (50 mg, 0.133 mmol, 1 eq.) was added to tBu₂EX (for E = P, As, Sb: X = Cl; for E = Bi: X = Br) (0.133 mmol, 1 eq.) in 8 mL toluene at -80 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature. The suspension was centrifuged and the obtained solution was concentrated *in vacuo*. Storage of the solution at -32 °C leads to crystals, which were separated and washed twice with pentane. The yields given below are the yields of crystalline compounds. Higher yields (except compound **4**) are obtained from highly concentrated solutions as micro crystalline powders. However, in that case the samples always contain small amounts (up to 5%) of SiMesPH.

[(SiMes)PPtBu₂] (1): Yield 17 mg, 0.035 mmol, 26%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene solution at -32 °C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.21 (d, ³J_{P-H} = 10.7 Hz, 18 H, P(C(CH₃)₃)₂), 2.13 (s, 6H, mesityl-CH₃ para), 2.39 (s, 12 H, mesityl-CH₃ ortho), 3.19 (d, ⁴J_{P-H} = 1.6 Hz, 4H, NCH₂CH₂N), 6.80 (s, 4H, mesityl-CH meta) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 18.9 (s, Mesityl-CH₃ ortho), 21.1 (s, Mesityl-CH₃ para), 31.7 (dd, ²J_{C-P} = 5.9 Hz, ³J_{C-P} = 15.2 Hz, P(C(CH₃)₃)₂), 32.5 (dd, ¹J_{C-P} = 28.4 Hz, ²J_{C-P} = 8.8 Hz, P(C(CH₃)₃)₂), 49.8 (s, NCCN), 129.8 (s, mesityl-CH meta), 136.9 (s, mesityl C_{arom} para), 136.9 (s, mesityl C_{arom} ortho), 140.7 (s, mesityl C_{ipso}), 188.3 (dd, ¹J_{C-P} = 97.0 Hz, ²J_{C-P} = 22.6 Hz, NCN) ppm.

³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆): δ = 18.5 (d-dec, ¹J_{P-P} = 252 Hz, ³J_{P-H} = 10.7 Hz, P(C(CH₃)₃)₂), -54.4 (d, ¹J_{P-P} = 252 Hz, SiMes-P) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2934 (m), 2885 (m), 2855 (m), 1607 (w), 1472 (m), 1397 (m), 1379 (m), 1358 (m), 1292 (m), 1258 (s), 1204 (m), 1173 (m), 1094 (m), 1071 (m), 1015 (s), 930 (m), 849 (m), 801 (s), 731 (w), 696 (w), 624 (w), 597 (w), 577 (m), 527 (m), 493 (m), 466 (m) cm⁻¹.

Elemental analysis calcd. (%) for C₂₉H₄₄P₂N₂ ([482.63 g/mol]): C 72.17, H 9.19, N 5.80; found: C 72.19, H 9.11, N 5.77.

[(SiMes)PAsBu₂] (2): Yield 36 mg, 0.038 mmol, 29%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene solution at -32 °C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.25 (s, 18 H, As(C(CH₃)₃)₂), 2.12 (s, 6H, mesityl-CH₃ para), 2.39 (s, 12 H, mesityl-CH₃ ortho), 3.20 (d, ⁴J_{P-H} = 1.6 Hz, 4H, NCH₂CH₂N), 6.80 (s, 4H, Mesityl-CH meta) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 18.8 (s, mesityl-CH₃ ortho), 21.1 (s, mesityl-CH₃ para), 31.5 (d, ³J_{C-P} = 5.3 Hz, As(C(CH₃)₃)₂), 32.7 (d, ²J_{C-P} = 7.3 Hz, As(C(CH₃)₃)₂), 49.9 (s, NCCN), 129.9 (s, mesityl-CH meta), 137.0 (s, mesityl C_{arom} para), 137.5 (s, mesityl C_{ipso}), 137.5 (s, Mesityl C_{arom} ortho), 187.9 (d, ¹J_{C-P} = 103.6 Hz, NCN) ppm.

³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆): δ = -46.6 (s, SiMesP) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2915 (m), 2846 (m), 1607 (w), 1471 (m), 1381 (m), 1359 (m), 1259 (s), 1159 (m), 1096 (m), 1013 (m), 931 (w), 850 (m), 802 (m), 734 (w), 625 (w), 594 (w), 576 (m), 495 (w) cm⁻¹.

Elemental analysis calcd. (%) for C₂₉H₄₄P₁N₂As₁ ([526.58 g/mol]): C 66.15, H 8.42, N 5.32; found: C 66.03, H 8.26, N 5.39.

[[SiMes]PSbtBu₂] (3): Yield 40 mg, 0.069 mmol, 52%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene solution at -32 °C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.33 (s, 18H, Sb(C(CH₃)₃)₂), 2.12 (s, 6H, mesityl-CH₃ para), 2.36 (s, 12 H, mesityl-CH₃ ortho), 3.22 (d, ⁴J_{p-H} = 1.4 Hz, 4H, NCH₂CH₂N), 6.80 (s, 4H, mesityl-CH meta) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 18.6 (s, mesityl-CH₃ ortho), 21.1 (s, mesityl-CH₃ para), 26.2 (d, ²J_{C-P} = 7.5 Hz, Sb(C(CH₃)₃)₂), 32.4 (d, ³J_{C-P} = 4.1 Hz, Sb(C(CH₃)₃)₂), 49.6 (d, ³J_{C-P} = 2.6 Hz, NCCN), 130.2 (s, mesityl-CH meta), 137.2 (s, mesityl C_{arom} ortho + s, mesityl C_{arom} para), 137.9 (s, mesityl C_{ipso}), 188.1 (d, ¹J_{C-P} = 111.5 Hz, NCN) ppm.

³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆): δ = -72.6 (s, SiMesP) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2913 (m), 2835 (s), 2698 (w), 1607 (w), 1463(m), 1402 (m), 1382 (m), 1358 (m), 1322 (w), 1292 (m), 1256 (s), 1149 (m), 1097 (s), 1031 (w), 1011 (w), 931 (m), 848 (s), 799 (s), 731 (w), 623 (w), 595 (m), 575 (s), 496 (m) cm⁻¹.

Elemental analysis calcd. (%) for C₂₉H₄₄P₁N₂Sb₁ ([573.42 g/mol]): C 60.74, H 7.73, N 4.89; found: C 60.54, H 7.71, N 4.91.

[[SiMes]PBitBu₂] (4): Yield 34 mg, 0.056 mmol, 38%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene solution at -32 °C. Due to instability of this compound towards light and temperature no satisfying elemental analysis could be obtained.

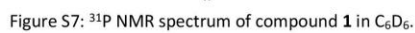
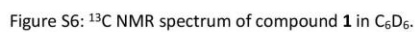
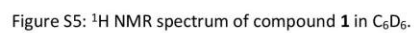
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.87 (s, 18H, Bi(C(CH₃)₃)₂), 2.11 (s, 6H, mesityl-CH₃ para), 2.35 (s, 12 H, mesityl-CH₃ ortho), 3.24 (s, 4H, NCH₂CH₂N), 6.80 (s, 4H, mesityl-CH meta) ppm.

¹³C{¹H} NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 18.6 (d, ⁵J_{C-P} = 2.3 Hz, mesityl-CH₃ ortho), 21.1 (s, mesityl-CH₃ para), 33.2 (d, ³J_{C-P} = 3.7 Hz, Bi(C(CH₃)₃)₂), 37.5 (d, ²J_{C-P} = 5.1 Hz, Bi(C(CH₃)₃)₂), 49.6 (d, ³J_{C-P} = 2.0 Hz, NCCN), 130.2 (s, mesityl-CH meta), 137.2 (s, mesityl C_{arom}), 137.5 (s, mesityl C_{arom}), 137.9 (s, mesityl C_{ipso}), 186.4 (d, ¹J_{C-P} = 117.7 Hz, NCN) ppm.

³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆): δ = -50.7 (s, SiMesP) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2908 (m), 2828 (s), 2754 (w), 2697 (w), 1726 (w), 1607 (w), 1482 (m), 1459 (m), 1400 (m), 1384 (m), 1358 (m), 1323 (m), 1307 (m), 1293 (m), 1254 (s), 1136 (s), 1097 (m), 1031 (m), 1011 (m), 966 (w), 931 (w), 849 (s), 795 (s), 732 (w), 695 (w), 622 (w), 596 (w), 575 (s), 498 (m), 414 (w) cm⁻¹.

Compound 1



Compound 2

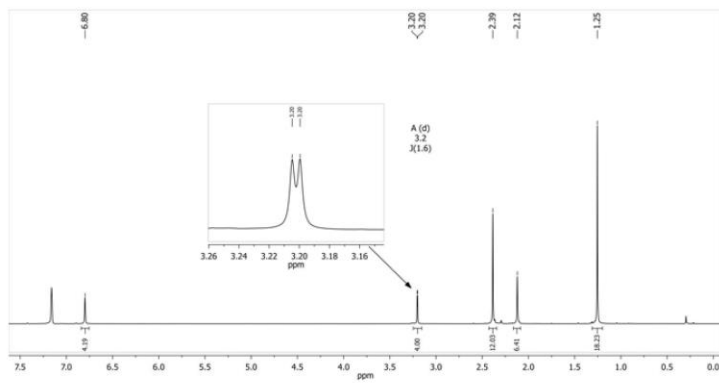


Figure S8: ^1H NMR spectrum of compound **2** in C_6D_6 .

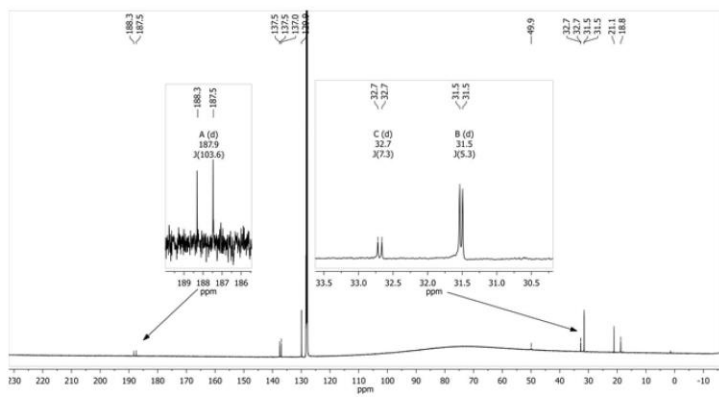


Figure S9: ^{13}C NMR spectrum of compound **2** in C_6D_6 .

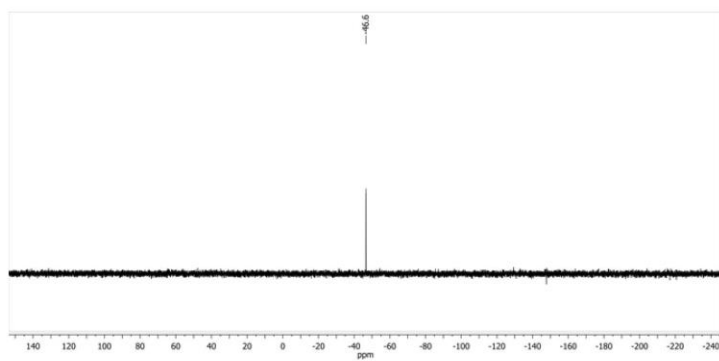


Figure S10: ^{31}P NMR spectrum of compound **2** in C_6D_6 .

Compound 3

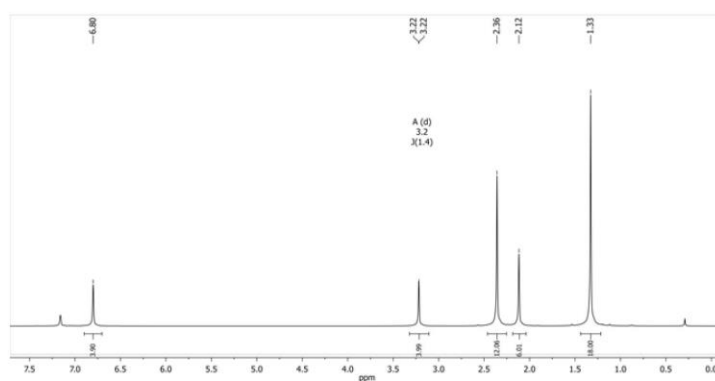


Figure S11: ^1H NMR spectrum of compound **3** in C_6D_6 .

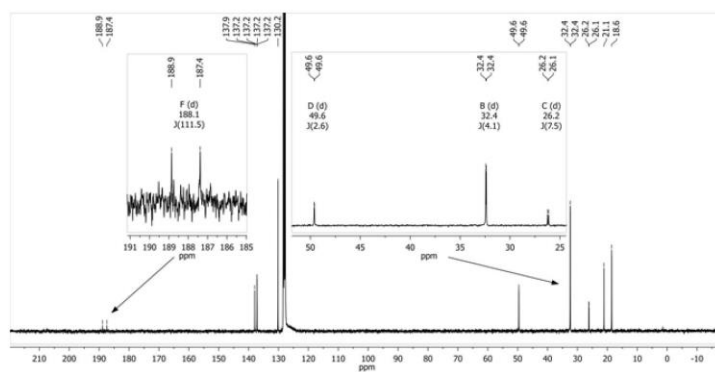


Figure S12: ^{13}C NMR spectrum of compound **3** in C_6D_6 .

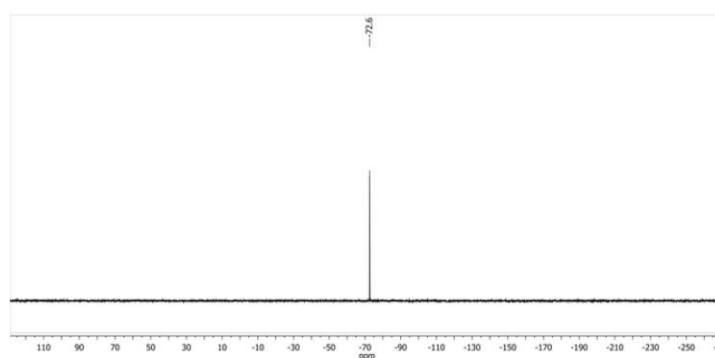


Figure S13: ^{31}P NMR spectrum of compound **3** in C_6D_6 .

Compound 4

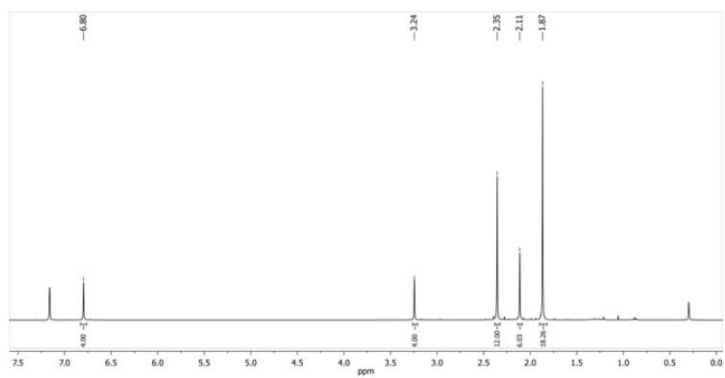


Figure S14: ^1H NMR spectrum of compound **4** in C_6D_6 .

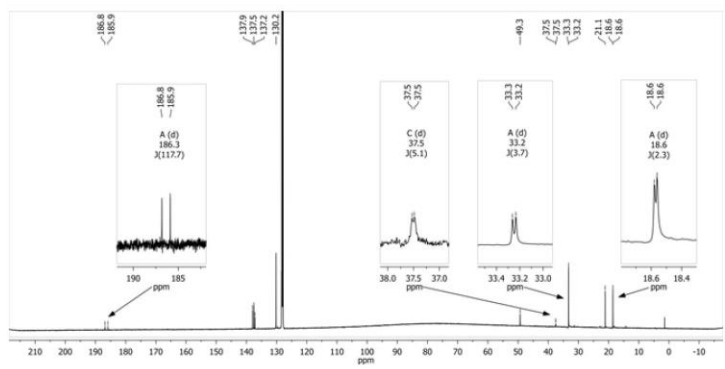


Figure S15: ^{13}C NMR spectrum of compound **4** in C_6D_6 .

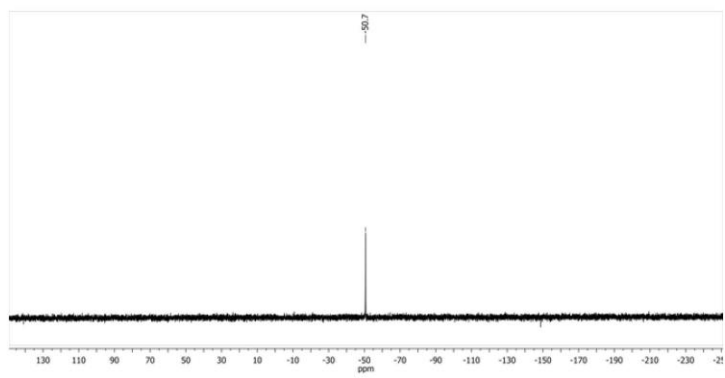


Figure S16: ^{31}P NMR spectrum of compound **4** in C_6D_6 .

X-ray structure analysis

Data were collected on a Bruker D8 Quest diffractometer using monochromatic Mo-K α radiation. The solution of the structure was performed with direct methods with the SHELXT-2015 solution programme, while for the structure refinement with full-matrix least-squares against F^2 the SHELXL-2015 package was used, both within the OLEX² environment.⁶⁻⁸

Crystal data of 1: C₂₉H₄₄N₂P₂, 482.60 g·mol⁻¹, 100 K, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 976.12(4)$ pm, $b = 2445.04(10)$ pm, $c = 1435.95(6)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.6105(15)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3416.0(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 0.938$ g·cm⁻³, $\mu = 0.143$, $F(000) = 1048.0$, $Goof = 1.056$. A total of 122745 reflections was collected of which 6214 were unique ($R(\text{int}) = 0.0419$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0381 (0.1069) for 320 parameters and 5639 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1584231.

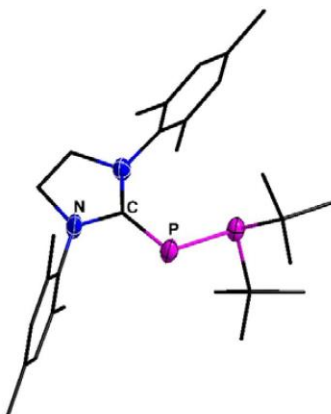


Figure S1. Molecular structure of **1**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **1** represent a 90% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P-P 219.38(6); P-C_{NHC} 175.96(17); C_{NHC}-P-P 104.11(6).

Crystal data of 2: C₂₉H₄₄AsN₂P·C₇H₈, 618.69 g·mol⁻¹, 100K, triclinic, $P-1$, $a = 943.13(5)$ pm, $b = 1176.13(7)$ pm, $c = 1651.08(9)$ pm, $\alpha = 88.700(2)^\circ$, $\beta = 82.678(3)^\circ$, $\gamma = 71.476(2)^\circ$, $V = 1722.09(17)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.193$ g·cm⁻³, $\mu = 1.059$, $F(000) = 660.0$, $Goof = 1.045$. A total of 38793 reflections was collected of which 7311 were unique ($R(\text{int}) = 0.0267$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0273 (0.0688) for 439 parameters and 6681 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1584230.

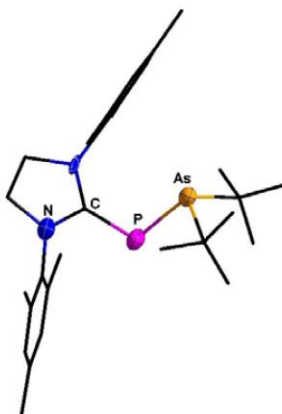


Figure S2. Molecular structure of **2**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **2** represent a 90% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P-As 231.33(4); P-C_{NHC} 175.93(16); C_{NHC}-P-As 105.21(6).

Crystal data of 3: $C_{29}H_{44}N_2PSb \cdot C_7H_8$, 665.53 g·mol⁻¹, 100K, triclinic, *P*-1, *a* = 958.16(5) pm, *b* = 1177.84(7) pm, *c* = 1674.85(9) pm, α = 88.332(2)°, β = 80.966(3)°, γ = 70.456(2)°, *V* = 1758.61(17) Å³, *Z* = 2, ρ = 1.257 g·cm⁻³, μ = 0.855, *F*(000) = 696.0, *Goof* = 1.058. A total of 42678 reflections was collected of which 8956 were unique (*R*(int) = 0.0344). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0262 (0.0544) for 416 parameters and 7836 reflections (*I* > 2σ(*I*)). CCDC 1584228.

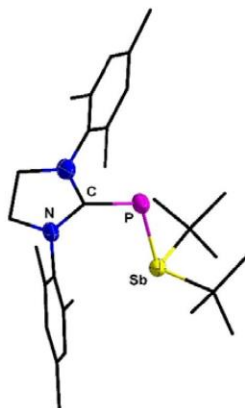


Figure S3. Molecular structure of **3**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **3** represent a 90% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P-Sb 250.31(5); P-C_{NHC} 176.35(18); C_{NHC}-P-Sb 106.90(6).

Crystal data of 4: $C_{29}H_{44}BiN_2P$, 660.69 g·mol⁻¹, 100K, triclinic, *P*-1, *a* = 852.19(7) pm, *b* = 1007.62(8) pm, *c* = 3731.9(3) pm, α = 85.580(2)°, β = 87.360(3)°, γ = 68.332(2)°, *V* = 2968.7(4) Å³, *Z* = 4, ρ = 1.478 g·cm⁻³, μ = 6.011, *F*(000) = 1320.0, *Goof* = 1.142. A total of 80403 reflections was collected of which 13143 were unique (*R*(int) = 0.0517). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0497 (0.1046) for 588 parameters and 13143 reflections (*I* > 2σ(*I*)). CCDC 1584229.

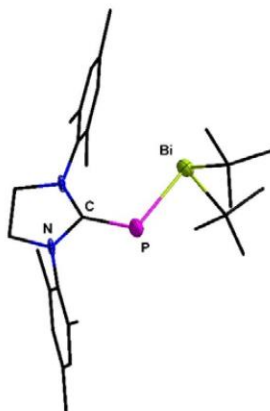


Figure S4. Molecular structure of **4**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **4** represent a 90% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P-Sb 260.32(16); P-C_{NHC} 174.73(69); C_{NHC}-P-Bi 109.1(2).

Computational Details

DFT calculations were performed at the BP86/def2-TZVP level of theory with the TURBOMOLE software suite.⁹⁻¹⁴

Table 1. Computational data on compounds 1-4.

	(SiMes)PH	1	2	3	4
WBI (C-P)	1.6411	1.5063	1.5157	1.5040	1.5190
WBI (P-E)	-	1.0763	1.0612	1.0363	0.9922
HOMO-LUMO gap /eV	2.716	2.769	2.759	2.732	2.66

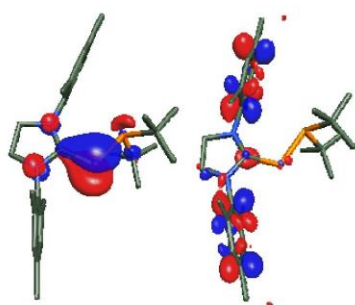


Figure S17: HOMO (left) and LUMO (right) of compound **1** with orbital threshold of 0.055 a.u.

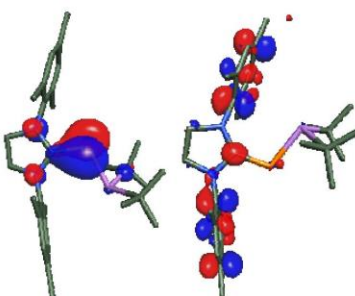


Figure S18: HOMO (left) and LUMO (right) of compound **2** with orbital threshold of 0.055 a.u.

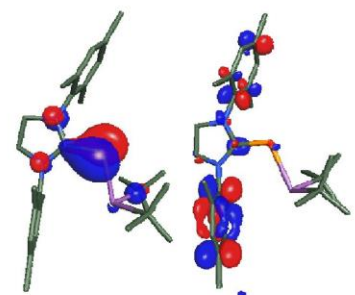


Figure S19: HOMO (left) and LUMO (right) of compound **3** with orbital threshold of 0.055 a.u.

S10

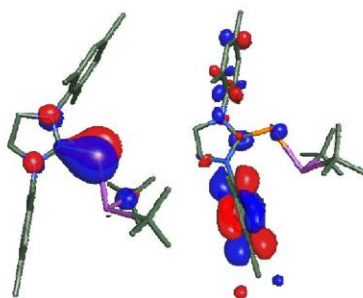


Figure S20: HOMO (left) and LUMO (right) of compound **4** with orbital threshold of 0.055 a.u.

References

- 1 O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend and C. von Hänisch, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 7620–7623.
- 2 H. Hoffmann and P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 692–693.
- 3 K. T. Higa and C. George, *Organometallics*, 1990, **9**, 275–277.
- 4 B. Ringler and C. von Hänisch, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2016, **642**, 294–298.
- 5 M. Herberhold, W. Ehrenreich and K. Guldner, *Chem. Ber.*, 1984, **117**, 1999–2005.
- 6 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.*, 2015, **71**, 3–8.
- 7 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 8 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- 9 F. Weigend, M. Häser, H. Patzel and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 143–152.
- 10 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 3291–3305.
- 11 *TURBOMOLE V7.2.1*, TURBOMOLE GmbH, 2017.
- 12 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 1986, 8822–8824.
- 13 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, 3098–3100.
- 14 A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, 5829–5835.

New Group 14 Element Substituted Phosphaalkenes

Markus Balmer and Carsten von Hänisch

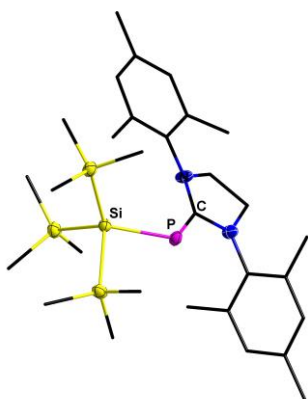


Abbildung 7: Molekülstruktur von $[(\text{SIMes})\text{PSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als sticks/wires dargestellt.

Im Rahmen dieser Publikation konnte gezeigt werden, dass sich der Präkursor $[(\text{SIMes})\text{PK}]$, neben der Synthese von Gruppe 13- und 15-substituierten Phosphinidenen, auch zur Synthese von NHC-stabilisierten Tetrel(IV)-phosphinidenen eignet. Hierzu wurden verschiedene Gruppe 14-(Di)chloride in Salzeliminierungsreaktionen in die jeweiligen Phosphinidene überführt. Es gelang zu zeigen, dass sich mittels $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ sowohl silicium- als auch zinnsubstituierte Phosphinidene darstellen lassen. Auch Bisphosphinidenkomplexe, wie $[(\text{SIMes})\text{PSiMe}_2]_2$, wurden dargestellt und damit gezeigt, dass eine zweifache Substitution nur in Verbindung mit einer ausreichenden Kettenlänge der Gruppe 14-Chloride möglich ist. Für $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ oder Me_2SiCl_2 konnte keine zweifache Substitution festgestellt werden, auch unter Verwendung eines Überschusses an Alkalimetall-Phosphinidenid. Ausgehend von $\text{O}[\text{Si}(\text{Me})_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{Cl}]_2$ wurde zusätzlich ein phosphiniden-

substituierter Silaether dargestellt. Durch quantenchemische Berechnungen wurde auch hier gezeigt, dass das HOMO in allen Verbindungen durch die π -Bindung der $\text{C}_{\text{NHC}}=\text{P}$ Doppelbindung repräsentiert wird. Bei den P-T Bindungen (T = Si, Sn) handelt es sich um klassische Einfachbindungen.

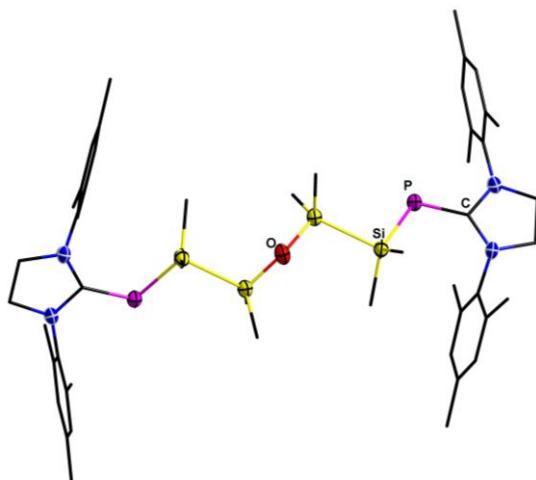


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[(\text{SIMes})\text{PSi}(\text{Me})_2\text{Si}(\text{Me})_2]_2\text{O}$ im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als sticks/wires dargestellt.

Beschreibung der eigenen Anteile:

Die in dieser Publikation beschriebenen synthetischen Arbeiten ebenso wie die Interpretation der erhaltenen Analyseergebnisse wurden von mir durchgeführt. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum, sowie einige der ^{13}C -NMR-Spektren, wurden von der Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Das Selektieren von Einkristallen, ebenso wie die Aufnahme der Datensätze für die Einkristallstrukturen der erhaltenen Verbindungen, wurde von der Serviceabteilung für Einkristallstrukturanalyse der Philipps-Universität Marburg durchgeführt, woraufhin ich das Lösen und Verfeinern der Strukturen übernommen habe. Die Elementaranalysen wurden von der Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Elementaranalytik durchgeführt. Das Manuskript wurde von Prof. Dr. Carsten von Hänisch und mir in Zusammenarbeit fertig gestellt.

New Group 14 Element Substituted Phosphaalkenes

Markus Balmer^[a] and Carsten von Hänisch^{*[a]}

Dedicated to Professor Dietmar Stalke on the Occasion of his 60th Birthday

Abstract. A new way is presented to prepare group 14 compounds substituted with a terminal NHC stabilized phosphinidenyl substituent. On this occasion, it is shown that depending on the chain length of the group 14 element dichlorides in reaction with SIMesPK a mono- or

disubstitution can be observed. Starting from Me_2SiCl_2 or $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ a single substitution occurred. Longer chains of group 14 dihalides like $(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ or $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ lead to silicon bridged bisphosphinidenyl compounds.

Introduction

Since the first isolation of a NHC (N-heterocyclic carbene) stabilized “parent” phosphinidene by the group of Robinson in 2010 these compounds enjoy great popularity.^[1] Phosphinidenes with organic substituents at the phosphorus atom instead of hydrogen were discovered previously by Arduengo and co-workers in 1997.^[2] Several new synthetic pathways for (NHC)PH were published as well as manifold strategies for their derivatization.^[3–6] For the functionalization of this class of compounds different strategies were successful: The elimination of trimethylsilylchloride was the method of choice for the synthesis of transition metal complexes like (IDipp)PML_n ($\text{ML}_n = \eta^5\text{-Cp}^*\text{RuCl}$, $\eta^5\text{-Cp}^*\text{IrCl}$, $\eta^6\text{-paracymene-RuCl}$, and $\eta^6\text{-p-cymene-OsCl}$) [IDipp = 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-ylidene].^[5,7] In some cases deprotonation with bases like DBU or DABCO was used for functionalization. For example, the reaction of HgCl_2 with DBU and NHC* yields the compounds (NHC*)P-Hg-P(NHC*) (NHC* = SIDipp, IDipp) [SIDipp = 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-ylidene]. From the reaction of (IDipp)PH with ECl_3 the ionic compounds [(IDipp)₂(μ-PEP)]Cl (with $E = \text{P, As}$) were obtained.^[4,8] $\text{Ph}_3\text{T-PCO}$ reacts with different NHCs to form species of the composition (NHC)P-TPh₃ ($T = \text{Sn, Ge}$).^[9] Furthermore, there are several examples where (NHC)PH acts as a Lewis base with one or two free electron pairs at the phosphorus atom.^[7,10–12]

In our previous work we were able to deprotonate a phosphinidene stabilized with a saturated NHC ligand [SIMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-ylidene] by using the strong base benzyl-potassium to generate SIMesPK, which is a building block for new complexes bearing a phosphaalkene substituent as a ligand.^[11] The possibility to generate main group element phosphorus compounds by KCl salt elimination was shown for group 13 as well as group 15 element chloride

of the type $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ ($E = \text{Al, Ga, P, As, Sb, Bi}$).^[11,13] Recently, we focused our efforts on the generation of new group 14 compounds, with a low valent phosphorus substituent.

Results and Discussion

In our previous work we have shown SIMesPK can be used as precursor for compounds with a bond between a low valent phosphorus and other group 13 or 15 elements.^[11,13] To expand this utility to group 14 substituted phosphaalkenes, a simple reaction was performed between SIMesPK and hyper-silylchloride [HypCl = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$] and the desired product SIMesPSi(SiMe₃)₃ (**1**) was obtained.

Compound **1** is an example for a NHC stabilized phosphinidene substituted with a sterically demanding silicon substituent (see Figure 1). In the literature only one other example for a silicone substituted phosphaalkene (IDippPSiMe₃) is known,

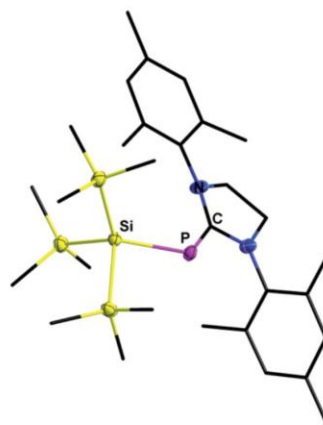


Figure 1. Molecular structure of **1**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **1** represent a 70% probability level, carbon atoms are depicted as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P–Si 225.6(1); P–C_{NHC} 175.3(2); Si–Si 235.8(1) – 237.5(1); C_{NHC}–P–Si 114.4(1).

* Prof. Dr. C. von Hänisch

E-Mail: haenisch@staff.uni-marburg.de

[a] Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften
Philipps-Universität Marburg
35032 Marburg, Germany

which was used for Me_3SiCl elimination reactions in order to synthesize transition metal complexes with a phosphalkene as ligand.^[5]

The structural parameters of IDippPSiMe_3 and **1** are very similar. However as a result of the larger silyl group in **1**, the P–Si bond length is slightly widened [225.6(1) pm in **1**; 221.35(5) pm in IDippPSiMe_3] and the $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P--Si}$ angle [114.4(1)° in **1**] is larger than the one observed in IDippPSiMe_3 [110.707(43)°].^[5] The $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P}$ bond length is shorter in **1** [175.3(2) pm] than in IDippPSiMe_3 [177.45(14) pm], since phosphalkenes with saturated NHC-ligands show stronger π -back bonding compared to the unsaturated derivatives (e.g. SiMesPH vs. IMesPH).^[5,11] The stronger π -back bonding in **1**, which leads to less electron density, is also visible in the downfield shift of the phosphorus atom in the ^{31}P NMR spectrum (−119.5 ppm in **1** and −129.5 in IDippPSiMe_3). The ^{29}Si NMR shift of the phosphorus bond silicon atom is in good accordance with other phosphorus bond hyp-substituents [e.g. $\text{HypP}(\text{SiMe}_3)_2$, Hyp_2PH].^[14] The HOMO–LUMO gap (2.562 eV), whose calculation was performed at the BP86/def2-TZVP level of theory with the TURBOMOLE software suite, fits to the gap in SiMesPH (2.716 eV) or SiMesPEtBu_2 (2.769–2.66 eV for $E = \text{P} - \text{Bi}$).^[13] Also, the WBI of the $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P}$ bond is similar to the corresponding bond in SiMesPH (for computational data see Table 2).^[15–20]

In a reaction of Me_3SiCl_2 with one equivalent of SiMesPK , $\text{SiMesPSiMe}_2\text{Cl}$ (**2**) (see Figure 2) was obtained. A subsequent substitution of the remaining chlorine atom with a second equivalent of SiMesPK failed due to the steric demand of the mesityl substituents. The remaining chlorine atom offers an opportunity for further functionalization with sterically less demanding substituents, which is part of our current efforts. As far as we know, **2** represents the second crystallographically investigated phosphalkene substituted with a chlorosilane besides $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}(\text{Cl})_2\text{--C}(\text{SiMe}_3)_2\text{PMe}_2$, which was published by Karsch and co-workers in 1994.^[21]

As a result of the decreased steric strain the P–Si bond length in **2** [221.2(1) pm] is a somewhat shorter than the one observed in compound **1**, but is almost identical to the one in IDippPSiMe_3 [221.35 pm].^[5] The $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P--Si}$ angle in **2** [107.9(1)°] is even smaller than in IDippPSiMe_3 .^[5] The WBI of the $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P}$ bond is smaller than the corresponding value in **1** or SiMesPH , which can be explained by the electron withdrawing effect of the chlorine substituent. This leads to a de-

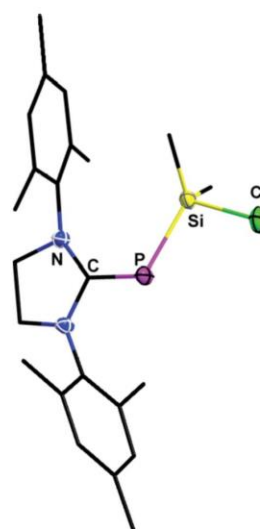


Figure 2. Molecular structure of **2**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **2** represent a 70% probability level, carbon atoms are depicted as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P–Si 221.2(1); P– C_{NHC} 176.8(2); Si–Cl 212.0(1); $\text{C}_{\text{NHC}}\text{--P--Si}$ 107.9(1); P–Si–Cl 97.3(1).

crease in the binding order between the phosphorus and the carbon atom and is confirmed by a deep field shift in the ^{31}P NMR spectrum (−107.7 ppm) compared to **1** (for analytical data see Table 1).

In order to synthesize a silicon bridged bisphosphalkene 1,2-dichloro-tetramethyldisilane was used as a starting material and after the reaction with two equivalents of SiMesPK the desired product $[\text{SiMesPSiMe}_2]_2$ (**3**) was obtained (see Figure 3). In this case the second substitution was possible since the disilane bridge increases the distance between the NHC ligands.

In the literature, a few disilane bridged diphosphanes are known, for example $\text{HypP(H)–Si}_2\text{Me}_4\text{–P(H)Hyp}$ and several cyclic or metalated compounds.^[21–23] The P– C_{NHC} bond in **3** [175.1(2) pm] is nearly as long as in **1** and **2**, the P–Si bond length of 224.2(1) pm is in between the ones observed for **1** and **2** and almost identical to the P–Si distance in the sterically stressed compound $\text{HypP(H)–Si}_2\text{Me}_4\text{–P(H)Hyp}$

Table 1. Analytical data on compounds **1–5** ($T = \text{Si}$ or Sn).

	1	2	3	4	5
$d(\text{C}=\text{P})$ /pm	175.3(2)	176.8(2)	175.1(2)	176.5(2)	176.4(2)–176.7(2)
$d(\text{P}=\text{T})$ /pm	225.6(1)	221.2(1)	224.2(1)	223.4(1)	248.2(1)
$d(\text{T}=\text{Cl})$ /pm	–	212.0(1)	–	–	241.9(1)–242.8(2)
$d(\text{Si}=\text{Si})$ /pm	235.8(1)–237.5(1)	–	234.6(1)	235.5(1)	–
$\angle(\text{C}=\text{P}=\text{T})$ /°	114.4(1)	107.9(1)	109.2(1)	112.3(1)	115.1(2)–115.6(1)
^{31}P δ /ppm	−119.5	−107.7	−108.2	−113.0	−117.7
^{29}Si δ /ppm	−99.2	26.9	−23.7	−31.3	–
^{119}Sn δ /ppm	–	–	–	–	117
$^1J_{\text{P,T}}$ /Hz	139.4	104.6	57.8	109.0	1989.0
^{13}C δ /ppm C_{NHC}	186.1	187.3	not observed	187.4	189.1
$^1J_{\text{C,P}}$ /Hz	121.2	98.6	not observed	110.0	119.0

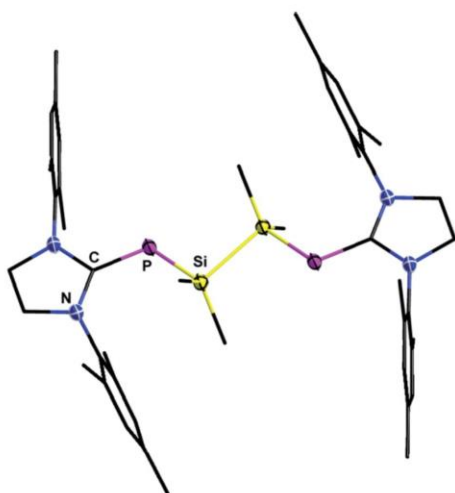


Figure 3. Molecular structure of **3**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **3** represent a 70% probability level, carbon atoms are depicted as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P–Si 224.2(1); P–C_{NHC} 175.1(2); Si–Si 234.6(1); C_{NHC}–P–Si 109.2(1); P–Si–Si 98.4(1).

(224.0(5) pm).^[21] The WBI of the C_{NHC}–P bond and the P–Si bond, as well as the HOMO–LUMO gap of compound **1** are slightly larger than in **3**, whereas in **2** they are smaller (Table 2). In all herein presented compounds the HOMO is mainly represented by the C_{NHC}–P π -back bonding and the LUMO is located at the aromatic system of the mesityl substituents (for a representative depiction of the HOMO and LUMO of compound **3**: see Figure 4).

Table 2. Computational data on compound **1–5** ($T = \text{Si or Sn}$).

Compound	WBI (C–P)	WBI (P–T)	HOMO–LUMO gap /eV
SIMesPH	1.6411	–	2.716
1	1.68579	0.98110	2.562
2	1.62902	1.12882	2.669
3	1.66343	1.08805	2.612
4	1.67693	1.09582	2.646
5	1.56740	0.94194	2.599

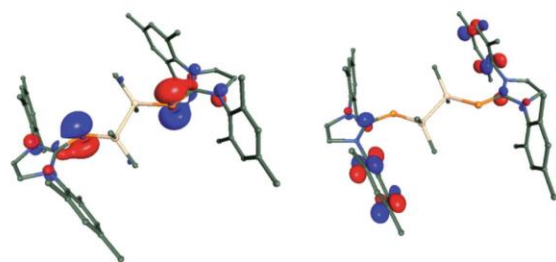


Figure 4. HOMO (left) and LUMO (right) of compound **3** with an orbital threshold of 0.055 a.u.

To increase the distance between the phosinidenyl moieties, a similar reaction with the tetrasilather

O(SiMe₂SiMe₂Cl)₂ was processed and [SIMesPSiMe₂SiMe₂]₂O (**4**) was obtained as a pale yellow solid. Suitable crystals for X-ray measurements were grown from a toluene solution at –32 °C. The molecular structure in the crystal is depicted in Figure 5.

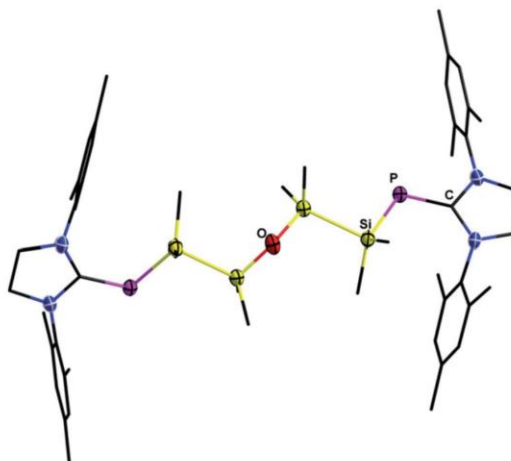


Figure 5. Molecular structure of **4**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **4** represent a 70% probability level, carbon atoms are depicted as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P–Si 223.4(1); P–C_{NHC} 176.5(2); Si–Si 235.5(1); Si–O 165.0(1); C_{NHC}–P–Si 112.3(1); Si–O–Si 147.6(2).

As far as we know, no phosphorus substituted tetrasilather have been reported until now. Known in the literature are only cyclic molecules with a {SiMe₂SiMe₂}₂O bridge, for example in organic/inorganic crown ethers and some complexes of alkaline (earth) metal salts, which were presented by our group over the last years.^[24–27] Also known are cyclic compounds like [OSiMe₂SiMe₂]₂, which represents the silicon analogue to 1,4-dioxane.^[28,29]

Again, the structural and analytical data are in good accordance with the previous mentioned compounds. The C_{NHC}–P bond with 176.3(2) pm is nearly identical to **1–3**, that indicates that the substitution on the silicon atom, which is adjacent to the phosphorus atom does not influence this bond. This hypothesis is supported by the strong related WBIs of compounds **1–4**. The C_{NHC}–P–Si angle [112.3(1)° in **4**] is widened in comparison with compound **3** [109.2(1)°] and gets closer to that in **1**. The Si–O–Si angle with 147.6(2)° is significantly smaller than in O(SiMe₂SiPh₃)₂ [162.2(4)°].^[28] However, this angle is in good accordance with [OSiMe₂SiMe₂]₂ (143°) but is significantly larger than in complexes of organic/inorganic crown ethers.^[24,29]

To determine the flexibility and tolerance towards the heavier homologues of silicon, a reaction with *t*Bu₂SnCl₂ and SIMesPK was processed and [SIMesPSn*t*Bu₂Cl] (**5**) was obtained (see Figure 6). As in the synthesis of compound **2**, only one chlorine substituent was substituted and a subsequent substitution of the remaining chlorine atom was not achieved, even with an excess of SIMesPK.

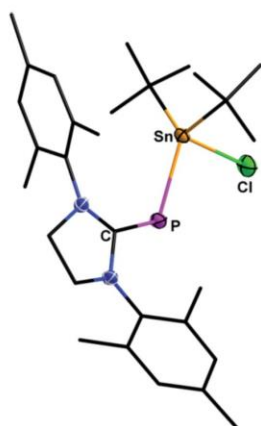


Figure 6. Molecular structure of **5**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **5** represent a 70% probability level, carbon atoms are depicted as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P–Sn 248.2(1); P–C_{NHC} 176.4(2)–176.7(2); Sn–Cl 241.9(1)–242.8(1); Sn–C 218.2(3)–220.5(2) C_{NHC}–P–Sn 115.1(1)–115.6(1); P–Sn–Cl 86.4(1)–87.9(1).

Regardless of the different substitution of the phosphorus (Si or Sn), the C_{NHC}–P bond length remains nearly the same [176.4(2)–176.7(2) pm] as in the compounds **1–4**. The P–Sn bond length in **5** [248.2(1) pm] is slightly widened in comparison with IMesPSnPh₃ [245.18(7) pm], which was formed in a reaction between IMes and Ph₃Sn–PCO.^[9] The ³¹P NMR shift of **5** (–117.7 ppm) and the ¹³C NMR shift of the carbon atom adjacent to the phosphorus [δ = 189.1 ppm ¹J(C,P) = 119.0 Hz] are slightly different to IMesPSnPh₃ due to the difference of the substitution at the tin atom and the different NHC ligands. The shift of compound **5** in ¹¹⁹Sn NMR spectrum is –117 ppm with a ¹J_{P,119Sn} coupling constant of 1989 Hz. This is a rather usual chemical shift for tin(+4) compounds, where the tin has one halide substituent.^[30] The computational data are not affected by the substitution of silicon towards tin and therefore fit to these of compound **1–4**. In compound **5** the HOMO is also represented by the π -back bonding between C_{NHC} atom and the phosphorus atom, while the LUMO is situated at one of the mesityl substituents (see Figure 7).

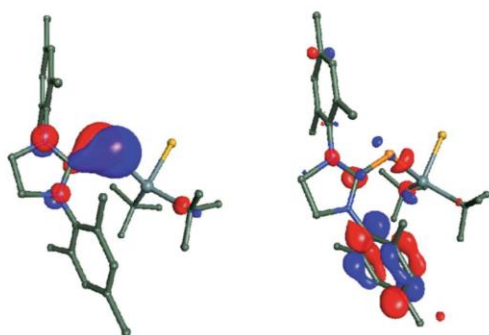


Figure 7. HOMO (left) and LUMO (right) of compound **5** with an orbital threshold of 0.055 a.u.

Conclusions

Herein, we present our latest results on the synthesis of new main group compounds substituted with a phosphalkene substituent. These compounds were obtained by salt elimination reaction from the precursor SIMesPK in combination with different group 14 halides. Depending on the number of halide substituents and the chain length of the group 14 compound, either a mono-substitution or a di-substitution was achieved. The usage of SIMesPK as precursor for the synthesis of new phosphinidenyl complexes appeared as a solid choice, since it is tolerant towards different main group compounds or even transition metal complexes.

Experimental Section

All manipulations were performed in an inert argon atmosphere, using standard Schlenk techniques. The storage and use of moisture or air sensitive substances were carried out in an inert argon atmosphere in a glovebox. SIMesPK^[11] and (ClSiMe₂SiMe₂)₂O^[24] were prepared according to literature methods. The NMR spectra were recorded with a Bruker AV II 300 or AV III HD 300. The coupling constants ^{*x*}J were reported in Hertz (Hz) and the chemical shift (δ) is given in ppm relative to the standard (³¹P: H₃PO₄; ¹H, ¹³C, ²⁹Si: SiMe₄; ¹¹⁹Sn: SnMe₄). IR spectra were recorded with a Bruker ALPHA FT-IR with a diamond ATR (500–4000 cm^{–1}). Elemental analyses were performed with an ELEMENTAR Vario Microcube and the content is reported in %.

General Procedure: To a solution of the group 14 chloride (0.266 mmol) or dichloride (0.133 mmol) in 10 mL toluene SIMesPK (100 mg, 0.266 mmol) was added as a solid at –80 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature. After centrifugation the supernatant was concentrated in vacuo. Storage at –32 °C leads to crystals, which were separated and washed twice with 10 mL pentane. The yields of the crystalline products **1–5** given below are moderate or low, but higher yields were obtained by removing the solvent of the separated supernatant in vacuo to get the compounds as powders. However in these cases the products contained small amounts of SIMesPH.

Compound 1 [SIMesPSi(SiMe₃)₃]: Yield 32 mg, 0.054 mmol, 21 %. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene at –32 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 (s, 27 H, Si(CH₃)₃), 2.12 (s, 6 H, mesityl-CH₃ para), 2.37 (s, 12 H, mesityl-CH₃ ortho), 3.05 (d, ⁴J_{P,H} = 1.6 Hz, 4 H, NCH₂CH₂N), 6.80 (s, 4 H, mesityl-CH meta) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 2.6 [d, ³J_{C,P} = 3.5 Hz, Si(Si(CH₃)₃)], 19.6 (d, ⁵J_{C,P} = 4.5 Hz, mesityl-CH₃ ortho), 21.0 (s, mesityl-CH₃ para), 50.5 (d, ³J_{C,P} = 2.7 Hz, NCCN), 130.3 (s, mesityl-CH meta), 136.4 (d, ⁴J_{C,P} = 4.5 Hz, mesityl C_{arom} ortho), 137.2 (s, mesityl C_{arom} para), 138.3 (s, mesityl C_{ipso}), 186.1 (d, ¹J_{C,P} = 121.2 Hz, NCN) ppm. ²⁹Si NMR (60 MHz, Tol): δ = –99.2 [d, ¹J_{P,Si} = 139.4 Hz, Si(Si(CH₃)₃)], –10.7 [d, ²J_{P,Si} = 15.6 Hz, Si(Si(CH₃)₃)] ppm. ³¹P NMR (250 MHz, Tol): δ = –119.5 (s) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 2945.12 (m), 2887.95 (m), 1607.59 (w), 1479.86 (m), 1434.80 (w), 1391.99 (m), 1375.50 (m), 1233.79 (s), 1029.87 (w), 858.80 (m), 824.99 (s), 742.03 (m), 677.55 (m), 620.54 (m), 600.33 (w), 574.95 (m), 513.50 (m), 409.81 (w) cm^{–1}. **Elemental analysis:** C₃₀H₅₃N₂PSi₄; calcd. C 61.59, H 9.13, N 4.79 %; found C 61.89, H 8.913, N 4.98 %.

Compound 2 [SIMesPSiMe₂Cl]: Yield 37 mg, 85 μ mol, 32 %. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene at 4 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.26 [d, ³J_{P,H} = 5.4 Hz, 6 H,

Si(CH₃)₂], 2.10 (s, 6 H, mesityl-CH₃ para), 2.34 (s, 12 H, mesityl-CH₃ ortho), 3.10 (d, ⁴J_{PH} = 1.2 Hz, 4 H, NCH₂CH₂N), 6.79 (s, 4 H, mesityl-CH meta) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 7.7 [d, ²J_{C,P} = 18.9 Hz, (Si(CH₃)₂)], 18.5 (d, ⁵J_{C,P} = 2.5 Hz, mesityl-CH₃ ortho), 21.1 (s, mesityl-CH₃ para), 49.8 (d, ³J_{C,P} = 2.2 Hz, NCCN), 130.3 (s, mesityl-CH meta), 136.1 (s, mesityl C_{arom} para), 137.1 (d, ⁴J_{C,P} = 1.6 Hz, mesityl C_{arom} ortho), 138.3 (s, mesityl C_{ipso}), 187.3 (d, ¹J_{C,P} = 98.6 Hz, NCN) ppm. ²⁹Si NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = 26.9 (d, ¹J_{P,Si} = 104.6 Hz) ppm. ³¹P NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = -107.7 (s) ppm. IR: ν̄ = 2912.40 (w), 1478.14 (m), 1389.15 (m), 1266.90 (s), 1029.41 (m), 832.25 (m), 795.54 (m), 766.48 (m), 669.49 (m), 626.11 (m), 598.79 (m), 577.00 (m), 500.78 (m), 455.45 (s) cm⁻¹. **Elemental analysis:** C₂₃H₃₂ClN₂PSi; calcd. C 64.09, H 7.48, N 6.50%; found C 64.38, H 7.426, N 6.63%.

Compound 3 [SiMesPSiMe₂]₂: Yield 52 mg, 0.067 mmol, 50%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene at -32 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.03 [t, ³J_{PH} = 1.4 Hz, 12 H, Si(CH₃)₂], 2.01 (s, 12 H, mesityl-CH₃ para), 2.29 (s, 24 H, mesityl-CH₃ ortho), 3.08 (s, 8 H, NCH₂CH₂N), 6.69 (s, 8 H, mesityl-CH meta) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 0.4 [s, Si(CH₃)₂], 18.7 (s, mesityl-CH₃ ortho), 21.0 (s, mesityl-CH₃ para), 49.8 (s, NCCN), 130.0 (s, mesityl-CH meta), 136.8 (s, mesityl C_{arom} ortho), 137.2 (s, mesityl C_{arom} para), 137.3 (s, mesityl C_{ipso}) ppm; not observed: NCN. ³¹P NMR (250 MHz, Tol): δ = -108.2 (s) ppm. ²⁹Si NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = -23.7 (d, ¹J_{P,Si} = 57.8 Hz) ppm. IR: ν̄ = 2946.05 (w), 2911.71 (w), 2862.40 (w), 1605.78 (w), 1479.56 (m), 1432.24 (m), 1391.76 (m), 1374.59 (m), 1293.23 (s), 1251.41 (s), 1225.56 (s), 1150.56 (m), 1097.68 (m), 1055.75 (m), 1029.85 (m), 982.74 (m), 930.30 (w), 847.47 (w), 827.58 (m), 774.53 (m), 752.79 (s), 732.30 (m), 684.87 (m), 643.52 (m), 626.18 (m), 600.18 (m), 574.98 (s), 556.72 (m), 505.07 (s), 497.51 (s), 465.18 (w), 445.75 (w), 418.24 (w) cm⁻¹. **Elemental analysis:** C₄₆H₆₄N₄P₂Si₂; calcd. C 69.83, H 8.15, N 7.08%; found C 68.29, H 8.025, N 6.98%. Note: Reproducible too low carbon content, presumably due to the formation of SiC.

Compound 4 [SiMesPSiMe₂SiMe₂]₂O: Yield 40 mg, 0.043 mmol, 33%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene at -32 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.00 [d, ²J_{PH} = 3 Hz, 6 H, PSi(CH₃)₂-Si(CH₃)₂O], 0.25 [d, ⁴J_{PH} = 1 Hz, 6 H, PSi(CH₃)₂-Si(CH₃)₂O], 2.09 (s, 12 H, mesityl-CH₃ para), 2.32 (s, 24 H, mesityl-CH₃ ortho), 3.11 (d, ⁴J_{PH} = 1.3 Hz, 8 H, NCH₂CH₂N), 6.76 (s, 4 H, mesityl-CH meta) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 0.1 [s, PSi(CH₃)₂-Si(CH₃)₂O], 2.8 [s, PSi(CH₃)₂-Si(CH₃)₂O], 18.7 (d, ⁵J_{C,P} = 3 Hz, mesityl-CH₃ ortho), 21.0 (s, mesityl-CH₃ para), 49.7 (d, ³J_{C,P} = 3 Hz, NCCN), 130.1 (s, mesityl-CH meta), 136.9 (d, ⁴J_{C,P} = 1.6 Hz, mesityl C_{arom} ortho), 137.0 (s, mesityl C_{arom} para), 137.5 (s, mesityl C_{ipso}), 187.4 (d, ¹J_{C,P} = 110 Hz, NCN) ppm. ²⁹Si NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = -31.3 [d, ¹J_{P-Si} = 109 Hz, PSi(CH₃)₂-Si(CH₃)₂O], 6.7 [d, ²J_{P-Si} = 72 Hz, PSi(CH₃)₂-Si(CH₃)₂O] ppm. ³¹P NMR (250 MHz, Tol): δ = -113.0 (s) ppm. IR: ν̄ = 2947.78 (w), 1604.62 (w), 1480.34 (m), 1399.94 (m), 1258.23 (s), 1236.56 (s), 1015.05 (s), 851.64 (m), 824.28 (m), 765.69 (s), 731.83 (s), 694.92 (m), 645.15 (m), 623.61 (m), 596.90 (m), 576.33 (m), 499.20 (m), 463.93 (m) cm⁻¹. **Elemental analysis:** C₅₀H₇₆N₄P₂Si₄O; calcd. C 65.03, H 8.30, N 6.07%; found C 65.41, H 8.154, N 6.41%.

Compound 5 [SiMesPSnBu₂Cl]: Yield 43 mg, 0.071 mmol, 53%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene at 4 °C. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.29 [s, ³J_{Sn,H} = 76.9 and 80.0 Hz, 18 H, Sn(C(CH₃)₃)₂], 2.12 (s, 6 H, mesityl-CH₃ para), 2.36 (s, 12 H, mesityl-CH₃ ortho), 3.10 (d, ⁴J_{PH} = 1.4 Hz, 4 H, NCH₂CH₂N), 6.82 (s, 4 H, mesityl-CH meta) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 18.9 (d, ⁵J_{P,C} = 2.9 Hz, mesityl-CH₃ ortho), 21.1

(s, mesityl-CH₃ para), 29.7 [s, Sn(C(CH₃)₃)₂], 30.9 [d, ³J_{C,P} = 1.9 Hz, Sn(C(CH₃)₃)₂], 49.9 (d, ³J_{C,P} = 2.4 Hz, NCCN), 130.6 (s, mesityl-CH meta), 130.0 (d, ³J_{C,P} = 6.4 Hz, mesityl C_{ipso}), 136.2 (s, mesityl C_{arom} para), 136.5 (s, mesityl C_{arom} ortho), 189.1 (d, ¹J_{C,P} = 119.0 Hz, NCN) ppm. ³¹P NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = -117.7 [s, ¹J_{P,Sn} = 1899 (¹¹⁷Sn) and 1989 Hz (¹¹⁹Sn)] ppm. ¹¹⁹Sn NMR (186.5 MHz, C₆D₆): δ = -117 (d, ¹J_{P,Sn} = 1989 Hz) ppm. IR: ν̄ = 2965.05 (m), 2936.03 (m), 2916.29 (m), 2837.89 (s), 2766.74 (w), 2734.81 (w), 2706.52 (w), 1605.88 (w), 1479.23 (s), 1463.52 (s), 1411.42 (s), 1386.83 (s), 1321.98 (w), 1275.60 (s), 1256.63 (s), 1188.86 (s), 1154.59 (s), 1101.39 (w), 1053.36 (w), 1029.77 (m), 1009.84 (m), 990.71 (m), 962.53 (m), 930.15 (w), 887.52 (w), 851.16 (w), 801.70 (m), 728.46 (m), 693.33 (m), 622.56 (w), 597.13 (m), 574.18 (s), 493.30 (m), 464.06 (m) cm⁻¹. **Elemental analysis:** C₂₉H₄₄ClN₂PSn·0.5 C₇H₈; calcd. C 59.88, H 7.42, N 4.30%; found C 59.35, H 7.412, N 4.60%.

Computational Details: Computational Details DFT calculations were performed at the BP86/def2-TZVP level of theory with the TURBOMOLE software suite (NBO Version 6.0 implemented).^[15–20]

X-ray Structure Analysis: Data were collected with a Bruker D8-Quest diffractometer using monochromatic Mo-K_α radiation. The solution of the structure was performed with intrinsic phase with the SHELXT-2015 solution program, whereas for the structure refinement with full-matrix least-squares against F² the SHELXL-2015 package was used, both within the OLEX2 environment.^[31–33] The solvent molecule of compound **5** was refined isotropic.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository numbers CCDC-1839275 (**1**), CCDC-1839277 (**2**), CCDC-1839278 (**3**), CCDC-1839276 (**4**), and CCDC-1839279 (**5**) (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Crystal Data of 1: C₃₀H₅₃N₂PSi₄, 585.07 g·mol⁻¹, 110 K, triclinic, *P*1̄, *a* = 99.698(4) pm, *b* = 110.619(4) pm, *c* = 166.409(7) pm, *α* = 90.4510(10)°, *β* = 90.859(2)°, *γ* = 102.1300(10)°, *V* = 1793.95(12) Å³, *Z* = 2, *ρ* = 1.083 g·cm⁻³, *μ* = 0.230, *F*(000) = 636.0, *GooF* = 1.050. A total of 29204 reflections was collected of which 6512 were unique (*R*_{int} = 0.0290). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0315 (0.0770) for 349 parameters and 5795 reflections [*I* > 2σ(*I*)].

Crystal Data of 2: C₂₃H₃₂ClN₂PSi·1/2 C₇H₈, 477.08 g·mol⁻¹, 110 K, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 126.892(7) pm, *b* = 157.718(9) pm, *c* = 131.373(7) pm, *α* = 90°, *β* = 95.412(2)°, *γ* = 90°, *V* = 2617.5(3) Å³, *Z* = 4, *ρ* = 1.211 g·cm⁻³, *μ* = 0.270, *F*(000) = 1020.0, *GooF* = 1.032. A total of 109307 reflections was collected of which 7380 were unique (*R*_{int} = 0.0410). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0472 (0.1340) for 277 parameters and 6312 reflections [*I* > 2σ(*I*)].

Crystal Data of 3: C₄₆H₆₄N₄P₂Si₂·2C₇H₈, 975.40 g·mol⁻¹, 110 K, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 104.501(4) pm, *b* = 94.075(4) pm, *c* = 286.256(11) pm, *α* = 90°, *β* = 92.1480(10)°, *γ* = 90°, *V* = 2812.19(19) Å³, *Z* = 2, *ρ* = 1.152 g·cm⁻³, *μ* = 0.161, *F*(000) = 1052.0, *GooF* = 1.057. A total of 63447 reflections was collected of which 7024 were unique (*R*_{int} = 0.0340). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0410 (0.1022) for 316 parameters and 6013 reflections [*I* > 2σ(*I*)].

Crystal Data of 4: C₅₀H₇₆N₄OP₂Si₄·2C₇H₈, 1107.71 g·mol⁻¹, 100 K, orthorhombic, *Pbcn*, *a* = 204.782(7) pm, *b* = 173.267(6) pm, *c* = 181.470(8) pm, *α* = *β* = *γ* = 90°, *V* = 6438.9(4) Å³, *Z* = 4, *ρ* = 1.143 g·cm⁻³, *μ* = 0.184, *F*(000) = 2392.0, *GooF* = 1.048. A total of

75195 reflections was collected of which 7947 were unique ($R_{\text{int}} = 0.0587$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0485 (0.1277) for 360 parameters and 5977 reflections [$I > 2\sigma(I)$].

Crystal Data of 5: $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{ClN}_2\text{PSn}\cdot 1/4\text{C}_7\text{H}_8$, 628.80 g·mol⁻¹, 110 K, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 84.406(4)$ pm, $b = 97.399(4)$ pm, $c = 407.328(17)$ pm, $\alpha = 83.417(2)^\circ$, $\beta = 84.980(1)^\circ$, $\gamma = 70.566(1)^\circ$, $V = 3132.7(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.333$ g·cm⁻³, $\mu = 0.973$, $F(000) = 1306.0$, $\text{Goof} = 1.085$. A total of 58773 reflections was collected of which 21151 were unique ($R_{\text{int}} = 0.0305$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0406 (0.0916) for 681 parameters and 18030 reflections [$I > 2\sigma(I)$].

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support.

Keywords: N-heterocyclic carbene; Phosphaalkenes; Phosphorus; Tin; Silicon

References

- a) Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, 29, 4778–4780; b) L. Dostál, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 353, 142–158; c) K. Schwedtmann, G. Zanoni, J. J. Weigand, *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 1388–1405; d) T. Krachko, J. C. Sootweg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, doi:10.1002/ejic.201800459.
- A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2151–2158.
- M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmacher, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 649–658.
- A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1545–1554.
- A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13568–13572.
- K. Pal, O. B. Hemming, B. M. Day, T. Pugh, D. J. Evans, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1690–1693.
- M. Peters, A. Doddi, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 10785–10793.
- M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, H. Grützmacher, C. a. Faradji, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5999–6003.
- Z. Li, X. Chen, Y. Li, C. Su, H. Grützmacher, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 11343–11346.
- V. A. K. Adiraju, M. Yousufuddin, H. V. Rasika Dias, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 4449–4454.
- O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7620–7623.
- O. Lemp, C. von Hänisch, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, 191, 659–661.
- M. Balmer, H. Gottschling, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2659–2661.
- V. Cappello, J. Baumgartner, A. Dransfeld, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 4589–4599.
- F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3291–3305.
- A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 3098–3100.
- A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100–101, 5829–5835.
- J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1986**, 8822–8824.
- F. Weigend, M. Häser, H. Patzel, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282–298, 143–152.
- TURBOMOLE V7.2.1, TURBOMOLE GmbH, **2017**.
- S. K. Mueller, G. Weinberger, E. Schwarz, A. Torvisco, A. Dransfeld, R. C. Fischer, K. Hassler, M. Flock, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 423, 517–523.
- A. W. Cordes, P. F. Schubert, R. T. Oakley, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 174–179.
- W. S. Sheldrick, A. Borkenstein, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, 33, 2916–2918.
- K. Reuter, G. Thiele, T. Hafner, F. Uhlig, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13265–13268.
- K. Reuter, F. Dankert, C. Donsbach, C. von Hänisch, *Inorganics* **2017**, 5, 11.
- F. Dankert, K. Reuter, C. Donsbach, C. von Hänisch, *Inorganics* **2018**, 6, 15.
- K. Reuter, S. S. Rudel, M. R. Buchner, F. Kraus, C. von Hänisch, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 9607–9617.
- H. K. Sharma, R. Arias-Ugarte, D. Tomlinson, R. Gappa, A. J. Metta-Magaña, H. Ito, K. H. Pannell, *Organometallics* **2013**, 32, 3788–3794.
- T. Takano, N. Kasai, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, 36, 585–590.
- V. S. Petrosyan, O. A. Reutov, *Pure Appl. Chem.* **1974**, 46, 147–159.
- G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.

Received: May 14, 2018

Published online: July 23, 2018

Low-Valent Group 14 NHC-Stabilized Phosphinidenide ate Complexes and NHC-Stabilized K/P-Clusters

Markus Balmer, Florian Weigend und Carsten von Hänisch

Neben den bereits bekannten Gruppe 14-substituierten Phosphinidenen, in denen die Tetrelatome die formale Oxidationsstufe (IV) aufweisen, wurde im Rahmen dieser Veröffentlichung das Reaktionsverhalten gegenüber Tetrel(II)-dihalogeniden EX_2 ($E = \text{Ge, Sn, Pb}$; $X = \text{Cl, Br}$) untersucht. Da diese teilweise eine ungenügende Löslichkeit in Toluol aufweisen (z.B. PbBr_2) oder nur als Dioxan-Addukt (z.B. $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$) zugänglich sind, wurden zuvor die SIMes- EX_2 Addukte dargestellt und charakterisiert. In Reaktionen mit $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ bei niedrigen Temperaturen (-78°C) in einem optimierten stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 wurden die niedervalenten Gruppe 14 –at Komplexe $\text{K}[(\text{SIMesP})_3\text{E}]$ ($E = \text{Ge, Sn, Pb}$) erhalten. Diese weisen als zentrales Motiv eine trigonale Bipyramide KP_3E auf. Die erhaltenen Verbindungen wurden mittels ^1H -, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie, sowie Einkristallstruktur- und Elementaranalyse charakterisiert. Die Aufnahme von ^{13}C -NMR Spektren war aufgrund der schlechten Löslichkeit der –at Komplexe nicht möglich.

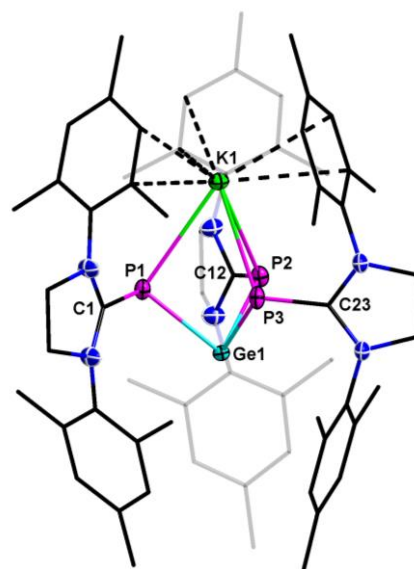


Abbildung 9: Molekülstruktur von $\text{K}[(\text{SIMesP})_3\text{Ge}]$ im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als sticks/wires dargestellt.

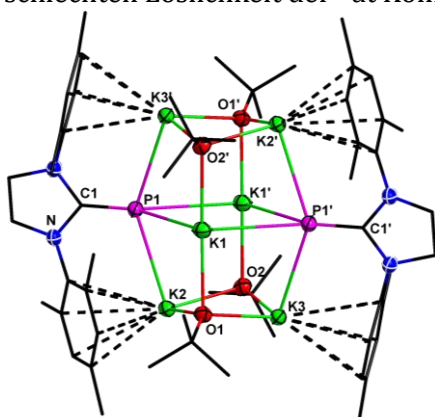


Abbildung 10: Molekülstruktur von $[(\text{SIMesP})_2(\text{tBuO})_4\text{K}_6]$ im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als sticks/wires dargestellt.

Da das Alkalimetall-Phosphinidenid $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ unlöslich in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln ist, ergibt sich oftmals die Problematik von heterogenen Reaktionen, vor allem wenn der Reaktionspartner, z.B. ein Hauptgruppenhalogenid, ebenfalls in diesen Lösungsmitteln schlecht oder nicht löslich ist. Daher sollte $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ durch Reaktion mit anderen Alkalimetallverbindungen in eine lösliche Form überführt werden. Die Reaktionen, von in Toluol löslichen Salzen wie $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$, $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ und KOtBu mit $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ führte zur Ausbildung der NHC-stabilisierten K/P-Cluster $[(\text{SIMesP})_4\text{K}_5][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$, $[(\text{SIMesP})_2((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{K}_4]$ und $[(\text{SIMesP})_2(\text{tBuO})_4\text{K}_6]$. Diese stellen die ersten NHC-stabilisierten K/P-Cluster dar, die

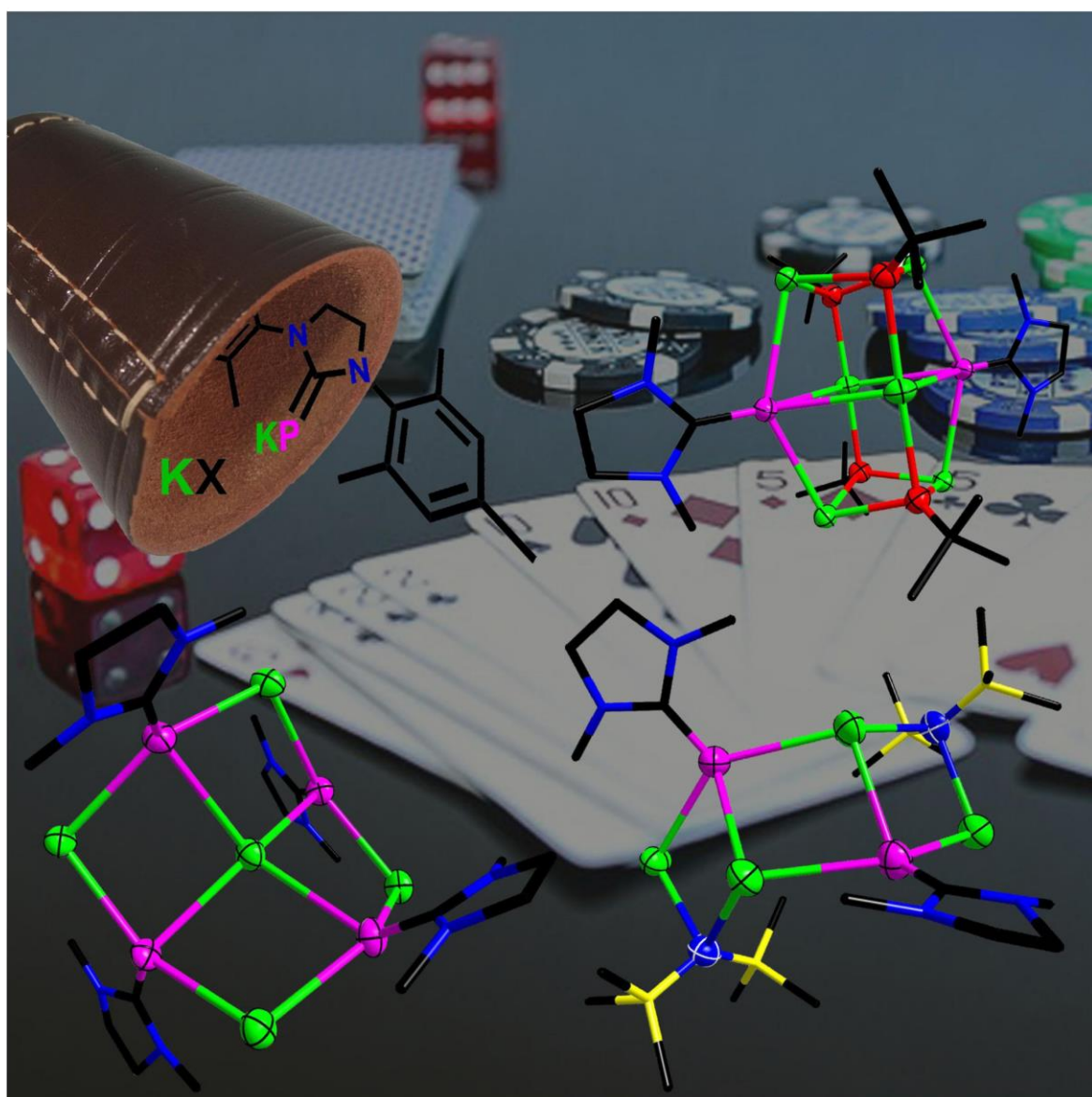
Phosphinidenid-Liganden enthalten. Diese Cluster zeigen unterschiedliche Cluster-Geometrien wie leiter- oder fassartige Strukturen.

Beschreibung der eigenen Anteile:

Alle experimentellen Arbeiten im Rahmen dieser Veröffentlichung wurden von mir durchgeführt, Die aus den verschiedenen Serviceabteilungen erhaltenen Rohanalysedaten, wurden von mir bis zur Publikationsreife aufgearbeitet und interpretiert. Die Serviceabteilung für Einkristallstrukturanalyse übernahm die Auswahl der Einkristalle sowie das Aufnehmen der Datensätze. Die anschließende Lösung und Verfeinerung wurde von mir durchgeführt. Die in den *supporting informations* aufgeführten quantenchemischen Rechnungen wurden von Dr. Florian Weigend (KIT, Karlsruhe) vorgenommen. Das Manuskript, mit Ausnahme der Beschreibung der quantenchemischen Rechnungen, wurde von mir in Kooperation mit Prof. Dr. Carsten von Hänisch erstellt. Des Weiteren war Prof. Dr. Carsten von Hänisch an der konzeptionellen Projekterstellung beteiligt.

Main-Group Elements

Low-Valent Group 14 NHC-Stabilized Phosphinidenide ate Complexes and NHC-Stabilized K/P-Clusters

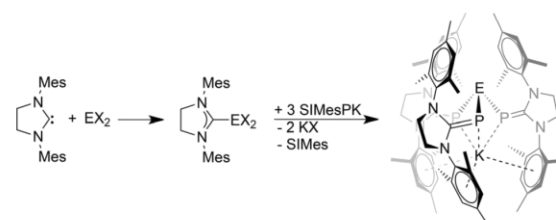
Markus Balmer,^[a] Florian Weigend,^[b] and Carsten von Hänisch^{*[a]}

Abstract: The N-heterocyclic carbene (NHC)-stabilized phosphinidenide, SIMesPK [SIMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidine-2-ylidene], was used as an (NHC)P-transfer reagent for the synthesis of the low-valent Group 14 ate complexes $K[(SIMesP)_3E]$ ($E = \text{Ge}$: **2**, Sn : **3**, Pb : **4**), which were characterized by ^1H NMR, ^{31}P NMR, IR spectroscopy as well as elemental and X-ray analysis. Furthermore, SIMesPK was used in reactions with potassium amides and alkoxides to form the molecular phosphorus-potassium clusters $[K_4(SIMesP)_2(hmds)_2]$ (**5**, $hmds = N(SiMe_3)_2$) and $[K_6(SIMesP)_2(OTf)_4]$ (**6**). Finally, the reaction of SIMesPK with $Li[Al(OC_4F_9)_4]$ led to the potassium-rich ionic compound $[(SIMesP)_4K_5][Al(OC_4F_9)_4]$ (**7**).

Since the group of Robinson synthesized the first “parent” N-heterocyclic carbene (NHC) stabilized phosphinidene in 2010, these compounds,^[1] and especially the additional functionalization of them, have gained high popularity, which is evident by the uprising number of publications and review articles in recent years.^[2–18] NHC-stabilized phosphinidenes that are substituted with organic substituents were published by Arduengo in 1997.^[19] For transferring an NHC/cAAC [cAAC = cyclic (alkyl)(amino)carbene] stabilized phosphorus-atom manifold, different strategies have proven successful, although certainly none of them is universally applicable, but rather limited to special substrates. Tamm and co-workers used a phosphinidene bearing a trimethylsilyl (SiMe₃) substituent that enabled a Me₃SiCl elimination. Thus, the synthesis of transition-metal-substituted phosphinidenes was available.^[7–9] A possible pathway towards triphenyltin- or germanium-substituted phosphinidenes is the reaction between NHC ligands and Ph₃T–PCO ($T = \text{Ge}, \text{Sn}$).^[18] Roesky and co-workers recently introduced a pathway for the generation of a cAAC-stabilized lithium phosphinidenide $[(cAAC)PLi]$ (cAAC = cyclic alkyl amino carbene), which was used for the synthesis of a selection of main-group-substituted phosphinidenes (especially Group 14 and phosphorus) through salt-elimination reactions.^[5] Furthermore, they used this precursor for the synthesis of a silylene binding only two phosphinidenide substituents as well as a cAAC ligand.^[6] In 2017, our group developed an alkali-metal phosphinidenide stabilized by a saturated NHC ligand as a precursor for salt-elimination reactions, which was successfully demonstrated by the synthesis of Group 13 (Al, Ga), 14 (Si, Sn), and 15 (P, As, Sb, Bi) substituted phosphinidenes.^[13–15] Recently, we focused our

efforts on the reactions of the precursor SIMesPK (SIMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidine-2-ylidene) with Group 14 dihalides (Ge, Sn, Pb) for the purpose of synthesizing low-valent Group 14 phosphinidenes. We also targeted reactions with various potassium salts to observe new reactions aside from classical salt elimination.

To extend the scope of the precursor SIMesPK as a transfer reagent of NHC-stabilized phosphorus towards main-group-element compounds, the reaction behavior towards EX₂ ($E = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $X = \text{Cl}$ or Br) was investigated. Given that SIMesPK reacts with ethers, $[\text{GeCl}_2(\text{dioxane})]$ could not be used as a source of germanium(II). Instead, $[\text{GeCl}_2(\text{SIMes})]$ (**1a**) was used, which was obtained in an analogous way to the published preparation of $[\text{GeCl}_2(\text{Me}_2\text{I}^i\text{Pr})]$ [$\text{Me}_2\text{I}^i\text{Pr} = 1,3$ -diisopropyl-4,5-dimethyl-imidazoline-2-ylidene].^[20] The complexes $[\text{SnCl}_2(\text{SIMes})]$ (**1b**) and $[\text{PbBr}_2(\text{SIMes})]$ (**1c**) were used as tin(II) and lead(II) sources, respectively (Scheme 1).^[21,22] Subsequent reactions of



Scheme 1. Synthesis of $K[(SIMesP)_3E]$ ($E = \text{Ge}$ **2**, Sn **3**, Pb **4**; $X = \text{Cl}, \text{Br}$).

compounds **1a–c** with SIMesPK at low temperatures (-78°C) yielded $K[(SIMesP)_3E]$ ($E = \text{Ge}$: **2**; Sn : **3**, Pb : **4**) as highly sensitive towards oxygen and moisture, red crystalline solids. These compounds are best described as Group 14 ate complexes, in which the cation is coordinated by the π -system of the mesityl substituents. The Group 14 element is threefold-coordinated by the phosphorus atoms. Compounds **2–4** are the first Group 14 ate complexes with NHC-stabilized phosphinidenide ligands.

Single crystals of compounds **2–4** suitable for X-ray diffraction experiments were obtained from saturated solutions in toluene at -32°C . All three derivatives crystallized isotypically in the monoclinic space group $P2_1/m$ with three molecules of toluene. The molecular structure of **2** is depicted as a representative example in Figure 1.

All compounds were characterized by ^1H NMR, ^{31}P NMR, IR spectroscopy and elemental analysis; ^{13}C NMR spectroscopy was not possible due to their low solubility. The ^{31}P NMR signal of compound **2** (s , -11.4 ppm) is shifted downfield in comparison with compound **3** (s , -30.4 ppm) and **4** (s , -29.7 ppm). The reason for this is likely the higher covalent character of the Ge–P bond in **2**, whereas the Sn–P and the Pb–P bonds in **3** and **4**, respectively, are more ionic. The C=P bonds in compounds **2–4** are nearly equally long: 173.9(3)–174.5(3) pm in **2**, 173.8(4)–174.9(4) pm in **3**, and 174.0(17)–174.6(19) pm in **4**. This is in accordance with compounds known from the literature like $\text{SIMesPSn}(\text{tBu})_2\text{Cl}$ [176.4(2)–176.7(2) pm] or IDipp-PGePh_3 [177.48(16) pm, IDipp: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-

[a] M. Balmer, Prof. Dr. C. von Hänisch
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für
Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Strasse 4, Marburg 35032 Marburg (Germany)
E-mail: haenisch@staff.uni-marburg.de

[b] Dr. F. Weigend
Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1,
76344 Leopoldshafen-Eggenstein (Germany)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/chem.201900348>.

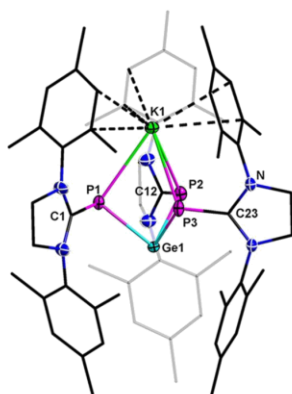


Figure 1. Molecular structure of **2**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **2** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as wires and sticks for better visibility. For selected bond lengths and angles see the Supporting Information.

imidazoline-2-ylidene).^[14,18] The P–Ge bonds in **2** [245.5(4)–246.5(3) pm] are significantly longer than in IDippPGePh₃ [228.37(4) pm] but quite similar to the phosphanide germanium(II) complexes $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}](\text{Ph})\text{P}_3\text{GeLi}(\text{thf})$ [244.49(19)–246.09(18) pm] and $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}](\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2)\text{P}_3\text{GeK}$ [245.70(7) pm] known from the literature, which are the only other known homoleptic germanate complexes containing phosphorus ligands.^[23,24] The Sn–P bond in **3** [264.79(28)–266.24(30) pm] is longer than the respective bonds in SiMesPsn(tBu)₂Cl or IMesPsnPh₃ [248.2(1) and 245.18(7) pm, respectively],^[14,18] but is in good accordance with the P–Sn distances found in the known ionic compound $[\text{Li}(\text{thf})[\text{Sn}(\text{PtBu}_2)_3]]$ [267.1(1)–270.2(3) pm], or in the heterocubane structures $[\text{Sn}_4(\text{PR})_4]$ [P–Sn: 264.6(4)–267.3(5) pm; R = Si(SiMe₃)₃ or Si(tBu)₂Ph]. In all these compounds, the tin atoms are threefold-coordinated exclusively by phosphorus.^[25,26] The Pb–P bond length [274.5(19)–278.3(18) pm] of **4** is in good accordance with corresponding lengths in other compounds described in the literature containing threefold exclusively phosphorus-coordinated lead atoms, such as $[\text{PbPR}]_4$ [for R = Si(tBu)₂Ph: 271.1(4)–274.6(4) pm; for R = Si(SiMe₃)₃: 271.5(1)–274.1(1) pm],^[26,27] $[(\text{thf})\text{Li}[\text{Pb}(\text{PtBu}_2)_3]]$ [275.8(9)–281.4(6) pm],^[25] and $[\text{Pb}(\mu\text{-PtBu}_2)\text{PtBu}_2]$ [278.1(4)–281.2(3) pm].^[28] The K–P distances resemble each other in **2–4** [**2**: 318.1(4)–322.2(4) pm, **3**: 318.1(4)–321.1(4) pm, **4**: 319.1(7)–320.6(20) pm] and are in the range of bond lengths observed in the compound $[\text{KP}(\text{H})\text{dmp}]$ (dmp = 2,6-dimesitylphenyl), which exhibits K–P bond lengths between 304.3(2) and 343.8(2) pm and in which the potassium atoms are also threefold-coordinated by phosphorus atoms and by aromatic π -systems of the mesityl substituents.^[29]

To investigate compounds containing even more potassium atoms, we decided to perform reactions between SiMesPK and soluble potassium salts. The potassium salt $[\text{K}(\text{hmds})]_2$ [hmds = bis(trimethylsilyl)amide] reacts with SiMesPK to form the complex $[\text{K}_4(\text{SiMesP})_2(\text{hmds})_2]$ (**5**) in moderate yield as a yellow crystalline solid. Suitable crystals for XRD were grown from a satu-

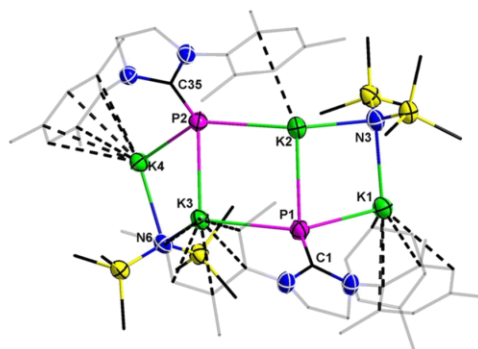


Figure 2. Molecular structure of **5**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **5** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as sticks for better visibility. For selected bond lengths and angles see the Supporting Information.

rated toluene solution at -32°C ; the molecular structure of **5** is shown in Figure 2.

The basic framework of **5** is a ladder-like structure that consist of four potassium atoms bridged by two phosphorus (threefold-coordinated by potassium atoms) and two nitrogen atoms (twofold-coordinated by potassium atoms). The potassium atoms are coordinated by the π -system of the mesityl substituents and the coordination sphere of K1 is saturated by the π -system of a toluene molecule. This kind of ladder-like structure is known for alkali phosphides, but concerning potassium-containing compounds, only three other ladder structures are described in the literature $[(\text{K}_2(\text{PMDTA})(\text{P}_4\text{tBu}_4))_2]$ with PMDTA = *N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine;^[30] $[(2,6\text{-dimesitylphenyl})\text{-P}(\text{H})\text{K}]_4$,^[29] $[(\text{PNP})\text{K}_2]_2$ with PNP = 2,6-bis[2-(phenylphosphino)phenyl]pyridine.^[31] With other alkali-metal cations, especially with lithium, more compounds with this structural motif or higher aggregated compounds are known.^[32–41] The P–K bond lengths in the central P₂K₂ cycle [323.0(2)–330.8(2) pm] are consistent with compounds known from the literature [304.3(2)–353.8(1) pm].^[29–31] The K–N bond lengths of K2–K4 [278.2(3)–282.1(3) pm] are in good accordance with those observed in $[\text{K}(\text{hmds})]_2$ [277.0(3)–280.3(3) pm].^[42] The bond K1–N3 is 288.7(4) pm longer due to the additional η^2 -coordination of one toluene molecule at K1. The C=P distances [170.9(4)–172.7(4) pm] are slightly shortened compared with those previously mentioned. This might be a result of the higher negative charge at the phosphorus atom and therewith stronger back-bonding to the NHC ligand. The ³¹P NMR spectrum displays a singlet at $\delta = -37.2$ ppm. The ¹³C NMR signal for the carbon atom bound to phosphorus appears in the expected region ($\delta = 182.0$ ppm, $d, {}^1J_{\text{C-P}} = 75.6$ Hz). The ¹H and ¹³C NMR spectra of compound **5** show only one set of signals for the mesityl substituents, although they are inequivalent in the solid state. This could be the result of dynamic behavior in solution or dissociation. Thus, the structure in solution is not necessarily the same as in the solid state, but a complete dissociation of **5** into the starting materials is excluded since no precipitate of the insoluble SiMesPK is observed.

Based on the high basicity of SiMesPK, a reaction with KOtBu was performed for the purpose of creating a compound related to Schlosser's base, using SiMesPK instead of alkyl lithium compounds.^[43–45] At first, the reactants were used in a 1:1 ratio and after removal of unreacted SiMesPK, yellow crystals of the compound $[\text{K}_6(\text{SiMesP})_2(\text{OtBu})_4]$ (**6**) were obtained from a saturated solution at -32°C (Figure 3). The yield could be improved when the reactants were used in the optimized 1:2 ratio.

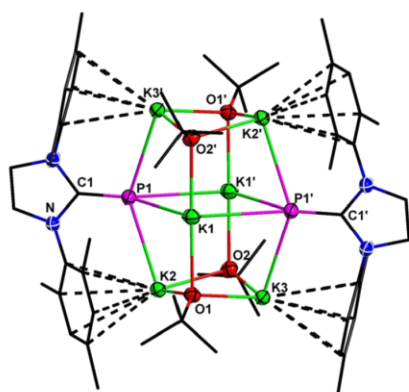
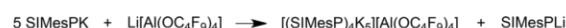


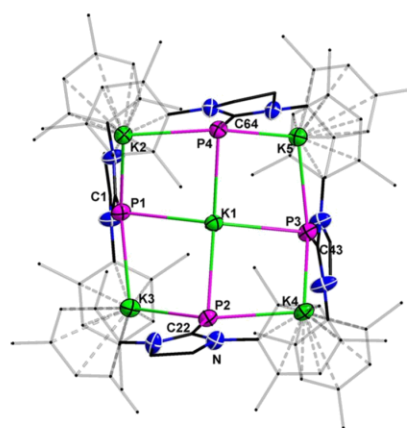
Figure 3. Molecular structure of **6**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **6** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as sticks for better visibility. For selected bond lengths and angles see the Supporting Information.

Compound **6** crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$. The central motif of **6** is a barrel-like cage, consisting of four OtBu anions, each bridging three potassium atoms. The resulting four-membered, butterfly-shaped K_2O_2 rings formed the bottom as well as the top of the barrel shape. In between, another four-membered ring is present that is composed of two potassium and two phosphorus atoms, which bear the NHC ligands. The mesityl substituents of the NHC ligands once again coordinate with their π -system to the potassium atoms, which form the bottom and the top. As far as we know, this is the first phosphorus/alkali-metal containing cluster of this barrel-like structure. Only some larger derivatives, mostly containing lithium, are known in the literature.^[38,40,46–57] In contrast to compound **5**, the coordination number of the phosphorus atom in **6** increases to five. The potassium atoms coordinated by two phosphorus atoms (K1 and K1') have a coordination number of six ($2 \times \text{P}$, $2 \times \text{O}$, $2 \times \text{CH}_3$ agostic interaction with the methyl groups of the tBu substituents), whereas the potassium atoms solely coordinated by one phosphorus atom show one agostic interaction to a methyl group (K2, K2', K3, and K3').^[58] The K–P bond lengths within the P_2K_2 ring [334.2(2) and 340.1(2) pm] are longer than those between K2–P1 [320.9(2) pm] or K3'–P1 [323.9(2) pm] due to the different coordination at the potassium atoms. The C=P bond length in **6** [171.0(3) pm] is very similar to those observed in **5**. The K–O bond lengths [258.0(2)–262.1(2) pm] are in good agreement with that of [KOtBu]₄ [262.32(13) pm].^[59] The shift in ^{31}P NMR

spectra (δ , -38.5 ppm) is also comparable to compound **5**. Compound **6** shows an extremely basic behavior in solution and even deprotonates its own tBu groups. Thus, NMR experiments of compound **6** always show a significant amount of the decomposition species SiMesPH. Compounds **5** and **6** are both molecular and uncharged clusters. However, from the reaction of SiMesPK with the lithium salt $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ we obtained the ionic compound $[(\text{SiMesP})_4\text{K}_5][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (**7**), which contains the unrivalled $[(\text{SiMesP})_4\text{K}_5]^+$ cation (Scheme 2).^[60] Compound **7** (cation is depicted in Figure 4) appears as a pale-yellow solid; crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by recrystallization from toluene.



Scheme 2. Synthesis of compound **7**.



here. The structural situation of the central K^+ in the cation in **7** (K1 in Figure 4) vaguely resembles that of K^+ in, for instance, $[K@18\text{-crown-6}]^+$. To elucidate these similarities and differences, density functional calculations^[61] were carried out for both systems. Details concerning these calculations are given in the Supporting Information.

In summary, the synthetic potential of the compound Si-MesPK was demonstrated by the preparation of the novel low-valent Group 14 ate complexes with the phosphinidenide substituents $K[(\text{SiMesP})_3E]$ ($E = \text{Ge}$ **2**, Sn **3**, Pb **4**). Additionally, we presented a new class of clusters containing phosphinidenide ligands in combination with amide $[K_4(\text{SiMesP})_2(\text{hmds})_2]$ (**5**) or alkoxide ligands $[K_6(\text{SiMesP})_2(\text{H}_3\text{C}_4\text{O})_4]$ (**6**), which are connected through potassium atoms. These clusters show different cores in a ladder-like or a barrel-like shape. Finally, the ionic compound $[(\text{SiMesP})_4K_2][\text{Al}(\text{OC}_2\text{F}_5)_4]$ (**7**) was synthesized, which is, as far as we know, the first compound containing phosphinidenide ligands in a cationic structure.^[62]

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: carbene ligands • phosphalkenes • phosphinidenides • phosphorus • potassium

- Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778–4780.
- L. Dostál, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *353*, 142–158.
- K. Schwedtmann, G. Zanon, J. J. Weigand, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1388–1405.
- V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678–9842.
- S. Kundu, S. Sinhababu, A. V. Luebben, T. Mondal, D. Koley, B. Dittrich, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 151–154.
- S. Kundu, S. Sinhababu, M. M. Siddiqui, A. V. Luebben, B. Dittrich, T. Yang, G. Frenking, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9409–9412.
- A. Dodd, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13568–13572; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13786–13790.
- D. Bockfeld, A. Dodd, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3704–3713.
- M. Peters, A. Dodd, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10785–10793.
- A. Beil, R. J. Gilliard, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2044–2052.
- A. M. Tondreau, Z. Benkö, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545–1554.
- M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmacher, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 649–658.
- O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigand, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7620–7623.
- M. Balmer, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1143–1148.
- M. Balmer, H. Gottschling, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2659–2661.
- L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147–153.

- L. Liu, D. A. Ruiz, F. Dahcheh, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12732–12735.
- Z. Li, X. Chen, Y. Li, C. Su, H. Grützmacher, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11343–11346.
- A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151–2158.
- P. A. Rupar, V. N. Staroverov, P. J. Ragogna, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15138–15139.
- C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855–9857.
- B. Bantu, G. M. Pawar, U. Decker, K. Wurst, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3103–3109.
- K. Izod, J. Stewart, E. R. Clark, W. Clegg, R. W. Harrington, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4698–4707.
- K. Izod, W. McFarlane, B. Allen, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics* **2005**, *24*, 2157–2167.
- A. M. Arif, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1446–1447.
- S. Traut, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1777–1783.
- S. Traut, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1538–1540.
- A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1909–1910.
- G. W. Rabe, S. Kheradmandan, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6541–6543.
- R. Wolf, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 727–734.
- M. S. Winston, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2010**, *29*, 6408–6416.
- E. Hey, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 1–12.
- M. Driess, U. Hoffmanns, S. Martin, K. Merz, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2733–2736; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2906–2909.
- M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 986–988; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1064–1066.
- G. W. Rabe, H. Heise, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4235–4245.
- R. A. Jones, A. L. Stuart, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7459–7460.
- G. W. Rabe, J. Riede, A. Schier, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 1350–1352.
- G. W. Rabe, S. Kheradmandan, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1404–1407; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1495–1497.
- S. Hitzel, C. Färber, C. Bruhn, U. Siemeling, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6333–6348.
- H.-W. Lerner, M. Wagner, M. Bolte, *Chem. Commun.* **2003**, 2700, 990–991.
- M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Chem. Commun.* **1996**, *2*, 305–306.
- K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1584–1586.
- M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627–1634.
- M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 741–744.
- P. Benrath, M. Kaiser, T. Limbach, M. Mondeshki, J. Klett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10886–10889; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11045–11049.
- I. Sänger, J. Breunig, F. Schödel, M. Bolte, H.-W. Lerner, *Z. Naturforsch. B* **2016**, *71*, 135–139.
- F. García, R. J. Less, M. McPartlin, A. Michalski, R. E. Mulvey, V. Naseri, M. L. Stead, A. Morán De Vega, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1821–1823.
- A. Hübner, T. Bernert, I. Sänger, E. Alig, M. Bolte, L. Fink, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7528–7533.
- M. Driess, G. Huttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 316–318; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 354–356.
- M. Driess, S. Kuntz, C. Monsé, K. Merz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4343–4347.
- M. Driess, C. Monsé, K. Merz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1225–1230.
- J. Geier, H. Rüegger, M. Wörle, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3951–3954; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4081–4085.
- S. Tschirschwitz, P. Lönnecke, J. Reinhold, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2965–2969; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3025–3029.
- S. Tschirschwitz, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2007**, 1377–1382.

- [55] M. Westerhausen, S. Weinrich, G. Kramer, H. Piotrowski, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 7072–7076.
- [56] F. García, J. P. Hehn, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, C. M. Pask, A. Rothenberger, M. L. Stead, D. S. Wright, *Organometallics* **2006**, 25, 3275–3281.
- [57] H.-W. Lerner, M. Bolte, K. Karaghiosoff, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, 23, 6073–6076.
- [58] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Organometallics* **2002**, 21, 5115–5121.
- [59] M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, 10, 337–345.
- [60] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066–2090; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116–2142.
- [61] TURBOMOLE V7.3 2018, a Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; Available from <http://www.turbomole.com>.
- [62] CCDC 1878539 (2), 1878540 (3), 1878544 (4), 1878541 (5), 1878542 (6), and 1878543 (7) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre.

Manuscript received: January 22, 2019
 Revised manuscript received: February 21, 2019
 Version of record online: March 19, 2019

CHEMISTRY

A **European** Journal

Supporting Information

Low-Valent Group 14 NHC-Stabilized Phosphinidenide ate Complexes and NHC-Stabilized K/P-Clusters

Markus Balmer,^[a] Florian Weigend,^[b] and Carsten von Hänisch^{*[a]}

chem_201900348_sm_miscellaneous_information.pdf

Supplementary Information

“Low valent group 14 -ate NHC-stabilized phosphinidenide complexes and NHC-stabilized K/P-clusters”

Markus Balmer^[a], Florian Weigend^[b] and Carsten von Hänisch^{[a]*}

^a Fachbereich Chemie and Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35043 Marburg, Germany, Fax: +49-6421-2825653. E-Mail: haenisch@chemie.uni-marburg.de

^b Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Leopoldshafen-Eggenstein.

Content

Experimental.....	S2
Synthesis of SIMesEX ₂ (EX ₂ = GeCl ₂ , SnCl ₂ , PbBr ₂) 1a-c	S2
Synthesis of compound 2-7	S3
NMR spectra.....	S6
Compound 1a	S6
Compound 1b	S7
Compound 1c	S8
Compound 2	S9
Compound 3	S10
Compound 4	S11
Compound 5	S12
Compound 6	S14
Compound 7	S15
X-ray structure analysis.....	S18
Computational Details.....	S22
References.....	S28

Experimental

All manipulations were performed under an inert argon atmosphere using standard *Schlenk* techniques. The solvents were dried by standard procedures and freshly distilled before used. The storage and use of moisture or air sensitive substances were carried out under an inert argon atmosphere in a glovebox. SiMes^[1,2] and (SiMes)PK^[3] was prepared according to literature methods. NMR spectra were recorded on a Bruker AV II 300 or AV III HD 300. The coupling constants *J* were reported in Hertz (Hz) and the chemical shift (δ) is given in ppm relative to the standard (³¹P: H₃PO₄; ¹H, ¹³C, ²⁹Si: SiMe₄; ¹⁹F: CCl₃). IR-spectra were recorded on a Bruker ALPHA FT-IR with a diamond ATR (500-4000 cm⁻¹). Elemental analyses were performed on an ELEMENTAR Vario Microcube and the content is reported in %.

Synthesis of SiMesEX₂ (EX₂ = GeCl₂, SnCl₂, PbBr₂) 1a-c

[(SiMes)GeCl₂] (1a): A mixture of GeCl₂·dioxan (1.0 g, 4.3 mmol) and equimolar amounts of SiMes (1.32 g, 4.3 mmol) were dissolved in 25 mL benzene and stirred for 20 h. The solid is separated and washed with 20 mL pentane and dried under reduced pressure. Yield 80%.

¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅): δ = 2.20 (s, 6H, Mesityl-CH₃ para), 2.52 (s, 12H, Mesityl-CH₃ para), 4.13 (bs, 4H, NCH₂CH₂N), 6.92 (bs, 4H, Mesityl-CH meta).

¹³C-NMR (75 MHz, pyridine-d₅): δ = 18.7 (s, Mesityl-CH₃ ortho), 21.4 (s, Mesityl-CH₃ para), 52.5 (s, NCCN), 130.4 (s, Mesityl-CH meta), 133.9 (s, Mesityl C_{arom} ortho), 136.8 (s, Mesityl C_{arom} para), 139.8 (s, Mesityl C_{ipso}), 194.1 (s, NCN).

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3013.72 (w), 2969.65 (w), 2911.43 (w), 2855.21 (w), 2731.17 (w), 2324.80 (w), 1740.04 (w), 1627.93 (s), 1607.56 (s), 1493.59 (s), 1456.03 (s), 1378.13 (m), 1312.58 (w), 1268.05 (s), 1214.09 (m), 1179.46 (m), 1094.70 (w), 1031.89 (m), 1013.06 (m), 988.27 (m), 946.95 (m), 904.77 (s), 852.90 (s), 802.65 (m), 730.31 (w), 614.08 (m), 599.92 (w), 570.71 (s), 543.52 (w), 501.46 (w), 465.17 (w), 414.85 (w).

[(SiMes)SnCl₂] (1b): A mixture of SnCl₂ (0.464 g, 2.44mmol) and equimolar amounts of SiMes (0.75 g, 4.3 mmol) were dissolved in 25 mL THF and stirred for 20 h. After evaporation of the volatiles the residue is solved in 30 mL DCM and filtered. The solvent of the solution is removed under reduced pressure. Yield 42%.

¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅): δ = 2.21 (s, 6H, Mesityl-CH₃ para), 2.48 (s, 12H, Mesityl-CH₃ para), 4.38 (bs, 4H, NCH₂CH₂N), 6.93 (bs, 4H, Mesityl-CH meta).

¹³C-NMR (75 MHz, pyridine-d₅): δ = 18.8 (s, Mesityl-CH₃ ortho), 21.7 (s, Mesityl-CH₃ para), 52.9 (s, NCCN), 130.8 (s, Mesityl-CH meta), 133.4 (s, Mesityl C_{arom} ortho), 136.9 (s, Mesityl C_{arom} para), 140.6 (s, Mesityl C_{ipso}) ppm. NCN was not observed.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2962.13 (w), 2914.10 (w), 2855.81 (w), 2734.34 (w), 1628.40 (s), 1609.76 (m), 1493.48 (s), 1452.98 (s), 1374.10 (m), 1307.74 (w), 1260.66 (s), 1216.92 (m), 1189.62 (m), 1092.83 (s), 1015.90 (s), 990.09 (s), 947.93 (w), 896.38 (m), 862.84 (s), 850.53 (s), 798.81 (w), 732.31 (w), 700.28 (w), 609.85 (w), 596.73 (w), 570.61 (s), 533.18 (m), 503.41 (m), 474.39 (m).

[(SiMes)PbBr₂] (1c): A mixture of PbBr₂ (0.559 g, 1.63 mmol) and equimolar amounts of SiMes (0.5 g, 1.63 mmol) were dissolved in 25 mL toluene and stirred for 20 h. The solid is separated and washed with 20 mL pentane and dried under reduced pressure. Yield 87%.

¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅): δ = 2.10 (s, 6H, Mesityl-CH₃ para), 2.62 (s, 12H, Mesityl-CH₃ para), 4.15 (bs, 4H, NCH₂CH₂N), 6.72 (bs, 4H, Mesityl-CH meta).

¹³C-NMR (75 MHz, pyridine-d₅): δ = 18.6 (s, Mesityl-CH₃ ortho), 21.8 (s, Mesityl-CH₃ para), 53.7 (s, NCCN), 130.8 (s, Mesityl-CH meta), 135.2 (s, Mesityl C_{arom} ortho), 137.4 (s, Mesityl C_{arom} para), 139.8 (s, Mesityl C_{ipso}), 179.6 (s, NCN)ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2949.75 (w), 2912.20 (w), 2728.37 (w), 1629.65 (w), 1607.17 (w), 1480.97 (s), 1438.64 (s), 1385.06 (m), 1373.03 (s), 1313.62 (m), 1263.76 (m), 1218.71 (m), 1172.93 (m), 1094.52 (w), 1014.93 (m), 990.53 (m), 946.68 (w), 905.07 (s), 889.64 (s), 868.93 (s), 851.34 (m), 801.34 (m), 769.44 (w), 732.11 (w), 615.16 (m), 573.42 (s), 520.04 (w), 500.81 (w), 413.16 (w).

Synthesis of compound 2-7

General procedure: The starting material (see Tab.1) was dissolved in 8 mL toluene and SiMesPK (see Tab.1) was added at -78°C. The reaction mixture is slowly warmed to room temperature. The suspension was centrifuged and the obtained solution was concentrated *in vacuo*. Storage of the concentrated solution at -32°C leads to crystals, which were separated and washed twice with pentane.

Table 1. Molar ratios of starting materials and SiMesPK.

Compound	Starting material	Amount starting material	Molar ratio (Starting material : SiMesPK)	Amount SiMesPK
[K[SiMesP] ₃ Ge] (2)	(SiMes)GeCl ₂	60 mg, 0.133 mmol	1:3	150 mg, 0.399 mmol
K[SiMesP] ₃ Sn (3)	(SiMes)SnCl ₂	87 mg, 0.177 mmol	1:3	200 mg, 0.531 mmol
K[SiMesP] ₃ Pb (4)	(SiMes)PbBr ₂	78 mg, 0.133 mmol	1:3	150 mg, 0.399 mmol
[(SiMesPK) ₂ {KN(SiMe ₃) ₂ }] (5)	K{N(SiMe ₃) ₂ }	53 mg, 0.266 mmol	1:1	100 mg, 0.266 mmol
[(SiMesP) ₂ (H ₉ C ₄ O) ₄ K ₆] (6)	H ₉ C ₄ OK	64 mg, 0.532 mmol	4:2	100 mg, 0.266 mmol
[(SiMesP) ₄ K ₅][Al(OC ₄ F ₉) ₄] (7)	Li[Al(OC ₄ F ₉) ₄]	80 mg, 0.08 mmol	1:5	150 mg, 0.399 mmol

[K[SiMesP]₃Ge] (2**):** Yield 78 mg, 0.061 mmol, 46%.

¹H-NMR (300 MHz, *tol-d*₈): δ = 2.24 (bs, 9H, Mesityl-CH₃ para), 2.34 (bs, 18 H, Mesityl-CH₃ ortho), 2.43 (bs, 27H, Mesityl-CH₃ para + Mesityl-CH₃ ortho), 3.37 (d, ⁴J_{P-H} = 1.6 Hz, 12H, NCH₂CH₂N), 6.59 (bs, 6H, Mesityl-CH meta), 6.76 (bs, 6H, Mesityl-CH meta) ppm.

³¹P-NMR (250 MHz, *tol*): δ = -11.4 (s, SiMes-P) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2906.45 (m), 2846.84 (m), 2727.46 (w), 1480.21 (m), 1433.15 (m), 1385.52 (m), 1370.53 (m), 1319.33 (m), 1305.97 (w), 1291.03 (s), 1266.18 (s), 1222.47 (s), 1194.92 (m), 1094.93 (m), 1029.51 (w), 927.92 (m), 872.92 (s), 844.49 (m), 729.12 (m), 694.88 (m), 598.41 (m), 574.32 (s), 495.68 (m).

Elemental analysis calcd. (%) for C₆₃H₇₈GeKN₆P₃: C 67.32, H 6.99, N 7.48; found: C 66.77, H 7.046, N 7.39.

K[SiMesP]₃Sn (3**):** Yield 56 mg, 0.048 mmol, 27%.

¹H-NMR (300 MHz, *tol-d*₈): δ = 2.33-2.38 (m, 18+36 H, Mesityl-CH₃ para + ortho, due to broadness of the signals no separate integration was possible), 3.40 (s, 12H, NCH₂CH₂N), 6.70 (s, 4H, Mesityl-CH meta) ppm.

³¹P-NMR (250 MHz, *tol*): δ = -30.4 (s, SiMes-P, ¹J_{P-Sn} = 1103.8 Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2906.91 (m), 2849.73 (m), 2727.97 (w), 1606.18 (w), 1480.23 (m), 1433.19 (m), 1385.77 (m), 1371.06 (m), 1320.80 (m), 1305.66 (m), 1291.62 (m), 1265.67 (m), 1220.51 (s), 1195.64 (s), 1095.29 (mv 1054.46 (w), 1030.11 (m), 1010.39 (m), 928.80 (w), 873.18 (w), 844.44 (s), 773.90 (m), 729.74 (m), 599.67 (m), 573.65 (s), 497.68 (m).

Elemental analysis calcd. (%) for C₆₃H₇₈SnKN₆P₃: C 64.67, H 6.72, N 7.18 found: C 64.53, H 6.776, N 7.05.

K[SiMesP]₃Pb (4): Yield 78 mg, 0.061 mmol, 46%.

¹H-NMR (300 MHz, *tol-d*₈): δ = 2.33-2.37 (m, 18+36H, Mesityl-CH₃ para + ortho, due to broadness of the signals no separate integration was possible), 3.45 (s, 12H, NCH₂CH₂N), 6.70 (bs, 12H, Mesityl-CH meta) ppm.

³¹P-NMR (250 MHz, *tol*): δ = -29.7 (s, SiMes-P, ¹J_{P-Pb} = 1099.7 Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2908.10 (w), 2851.20 (w), 2729.54 (w), 1480.21 (m), 1433.18 (w), 1385.55 (w), 1371.23 (m), 1320.64 (m), 1305.66 (w), 1291.45 (w), 1265.58 (m), 1220.92 (s), 1195.90 (s), 1095.07 (w), 1054.59 (w), 1030.20 (m), 1010.71 (w), 928.73 (w), 872.62 (m), 844.43 (w), 729.61 (w), 599.95 (w), 573.70 (m), 497.60 (w), 479.74 (w).

Elemental analysis calcd. (%) for C₆₃H₇₈PbKN₆P₃: C 60.12, H 6.25, N 6.68 found: C 59.45, H 6.149, N 6.67.

[(SiMesPK)₃{KN(SiMe₃)₂}] (5): Yield 100 mg, 0.088 mmol, 64%. NMR spectra were recorded after rigorous drying under reduces pressure.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.22 (s, 36 H, Si(CH₃)₃), 2.16 (s, 12 H, Mesityl-CH₃ para), 2.35 (s, 24 H, Mesityl-CH₃ ortho), 4.41 (s, 8H, NCH₂CH₂N), 6.79 (s, 8H, Mesityl-CH meta) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 7.3 (s, Si(CH₃)₃), 18.8 (s, Mesityl-CH₃ ortho), 21.0 (s, Mesityl-CH₃ para), 47.2 (s, NCCN), 129.2 (s, Mesityl-CH meta), 135.9 (s, Mesityl C_{ipso}), 139.6 (s, Mesityl C_{arom} para), 141.3 (s, Mesityl C_{arom} ortho), 182.0 (d, ¹J_{C-P} = 75.6 Hz, NCN) ppm.

²⁹Si-NMR (60 Mhz, C₆D₆): δ = -20.7 (s, SiMe₃) ppm.

³¹P-NMR (250 MHz, *tol*): δ = -37.2 (s, SiMes-P) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2935.26 (m), 2881.69 (w), 2855.94 (w), 1480.75 (m), 1431.02 (w), 1370.52 (m), 1325.69 (w), 1304.23 (w), 1294.63 (m), 1266.20 (s), 1229.98 (s), 1194.60 (m), 1160.83 (m), 1091.45 (w), 1005.45 (s), 954.33 (s), 933.23 (m), 882.63 (m), 853.24 (m), 809.67 (s), 765.81 (s), 734.11 (s), 649.71 (s), 620.47 (s), 601.40 (s), 576.07 (s), 561.28 (s), 510.61 (m), 498.26 (w).

Elemental analysis calcd. (%) for C₅₄H₈₈K₄N₆P₂Si₄: C 56.30, H 7.70, N 7.30 found: C 55.94, H 7.487, N 7.29.

[(SiMesP)₂(H₃C₄O)₄K₆] (6): Yield 43 mg, 0.028 mmol, 21%.

¹H-NMR (300 MHz, *tol-d*₈): δ = 1.14 (s, 36 H, O(CH₃)₃), 2.38 (m, 18+36H, Mesityl-CH₃ para + ortho, due to broadness of the signals no separate integration was possible), 4.46 (s, 8H, NCH₂CH₂N), 6.81 (s, 8H, Mesityl-CH meta) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, *tol-d*₈): δ = 19.1 (s, Mesityl-CH₃ ortho), 21.8 (s, Mesityl-CH₃ para), 37.9 (s, OC(CH₃)₃), 47.8 (s, NCCN), 67.1 (s, OC(CH₃)₃), 128.9 (s, Mesityl-CH meta), 135.8 (s, Mesityl C_{ipso}), 137.6 (s, Mesityl C_{arom} para), 140.5 (s, Mesityl C_{arom} ortho), 181.1 (d, ¹J_{C-P} = 89.5 Hz, NCN) ppm.

³¹P-NMR (250 MHz, *tol*): δ = -38.5 ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2937.88 (m), 2843.73 (m), 1605.63 (w), 1481.87 (m), 1371.87 (m), 1333.30 (m), 1300.27 (m), 1268.73 (m), 1031.53 (w), 1011.52 (s), 966.65 (m), 855.41 (m), 730.20 (m), 694.05 (m), 601.45 (m), 576.48 (m), 511.30 (m), 479.57 (s), 431.99 (m).

Elemental analysis calcd. (%) for C₅₈H₈₈K₆N₄P₂O₄: C 57.96, H 7.38, N 4.66 found: C 57.50, H 7.21, N 4.20

[(SiMesP)₄K₅][Al(OC₄F₉)₄] (7): Yield 72 mg, 0.025 mmol, 31%.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 2.12 (s, 24 H, Mesityl-CH₃ meta), 2.28 (s, 48 H, Mesityl-CH₃ ortho), 3.43 (s, 16 H, NCH₂CH₂N), 6.72 (s, 16 H, Mesityl-CH meta) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 18.3 (s, Mesityl-CH₃ ortho), 20.5 (s, Mesityl-CH₃ para), 47.3 (s, NCCN), 122.2 (q, ¹J_{C-F} = 291.5 Hz, CF₃), 128.6 (s, Mesityl-CH meta), 136.2 (s, Mesityl C_{ipso}), 139.8 (s, Mesityl C_{arom} ortho), 141.1 (s, Mesityl C_{arom} meta), 184.5 (d, ¹J_{C-P} = 98.5 Hz, NCN) ppm. C(CF₃)₃ not observed.

^{19}F -NMR (282 MHz, C_6D_6): $\delta = -74.84$ (s, CF_3) ppm.

^{31}P -NMR (250 MHz, tol): $\delta = -43.4$ (s, SiMe_3P) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2954.09$ (w), 2913.17 (w), 2850.73 (w), 1603.10 (w), 1479.96 (w), 1438.52 (w), 1367.87 (s), 1353.01 (s), 1326.46 (s), 1297.70 (s), 1275.31 (s), 1237.86 (s), 1216.16 (s), 1192.31 (s), 1159.75 (s), 1097.19 (w), 1031.19 (w), 1011.73 (w), 972.50 (s), 884.70 (w), 854.93 (m), 833.11 (w), 808.27 (w), 755.80 (w), 726.97 (s), 695.06 (w), 619.41 (w), 603.00 (m), 575.38 (m), 563.68 (m), 536.29 (w), 509.65 (w), 498.49 (w), 443.26 (m), 417.59 (w).

Elemental analysis calcd. (%) for $\text{C}_{100}\text{H}_{104}\text{Al}_1\text{F}_{36}\text{K}_5\text{N}_8\text{O}_4\text{P}_4$: C 47.81, H 4.17, N 4.46 found: C 48.26, H 4.386, N 4.53.

NMR-spectra

Compound 1a

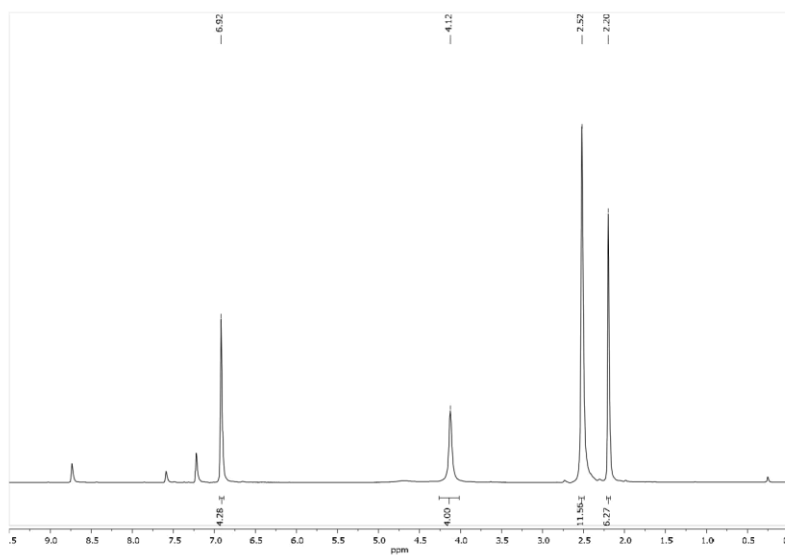


Figure S1: ^1H NMR spectrum of compound **1a** in pyridine-d_5 .

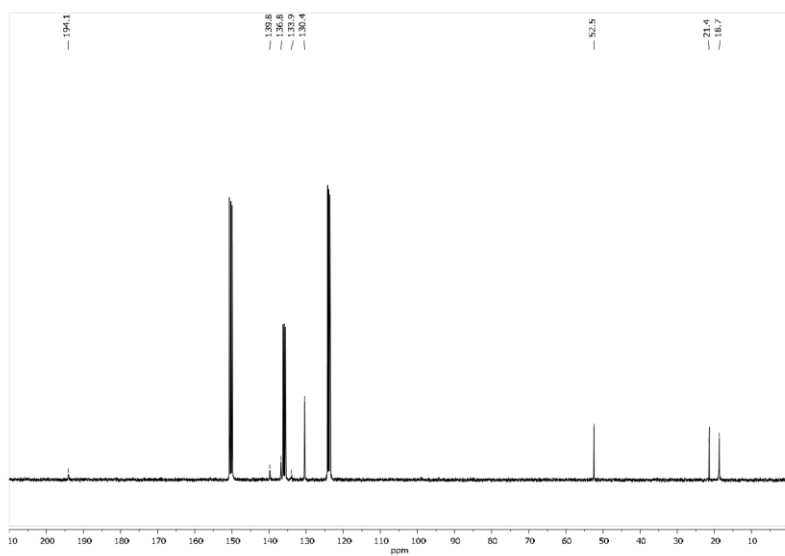


Figure S2: ^{13}C NMR spectrum of compound **1a** in pyridine-d_5 .

Compound 1b

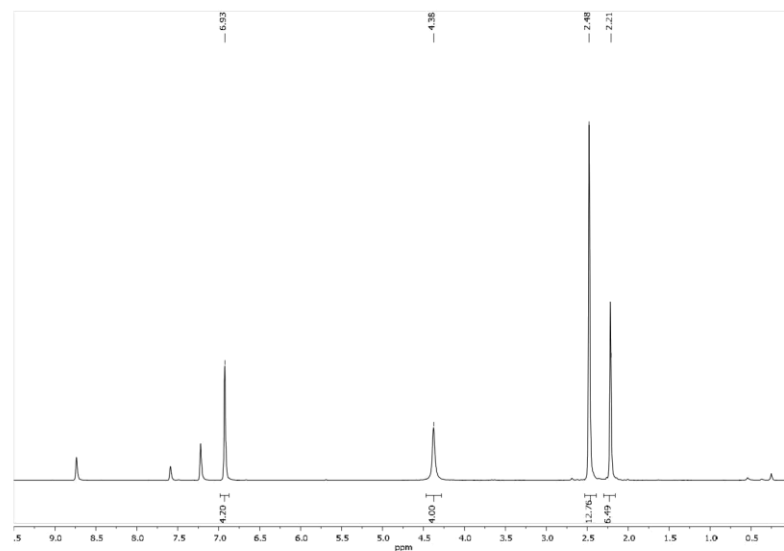


Figure S3: ¹H NMR spectrum of compound **1b** in pyridine-d₅.

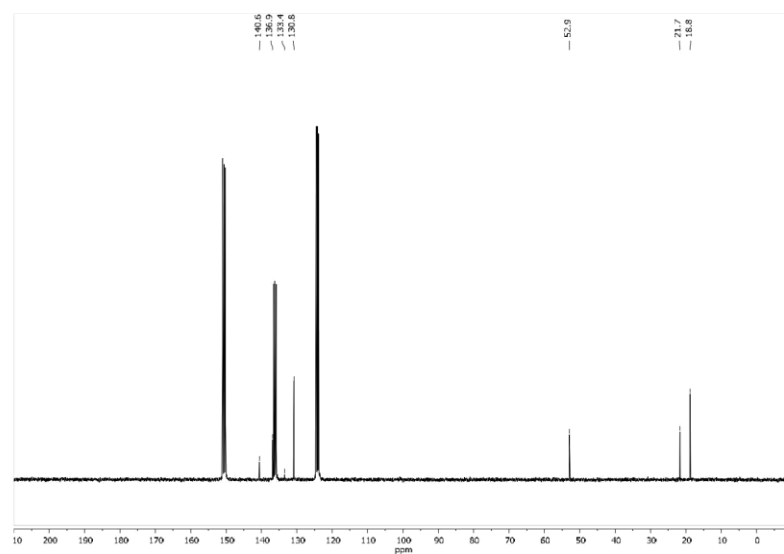


Figure S4: ¹³C NMR spectrum of compound **1b** in pyridine-d₅.

Compound 1c

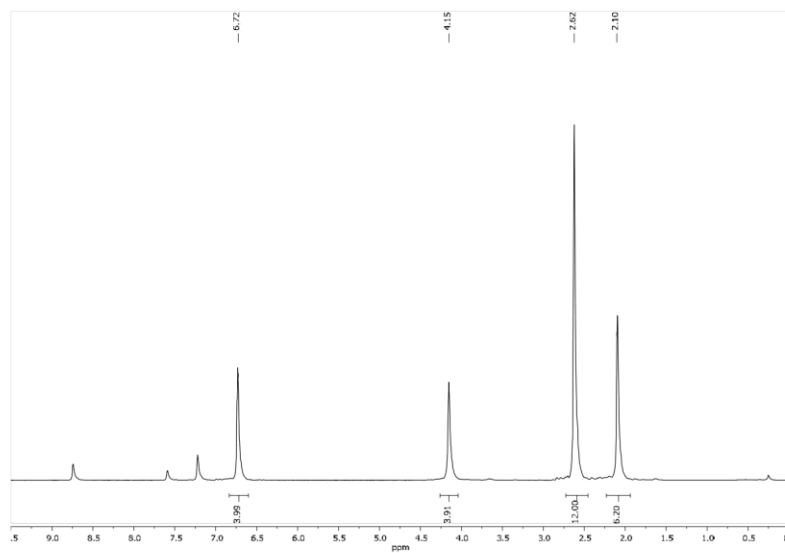


Figure S5: ¹H NMR spectrum of compound 1c in pyridine-d₅.

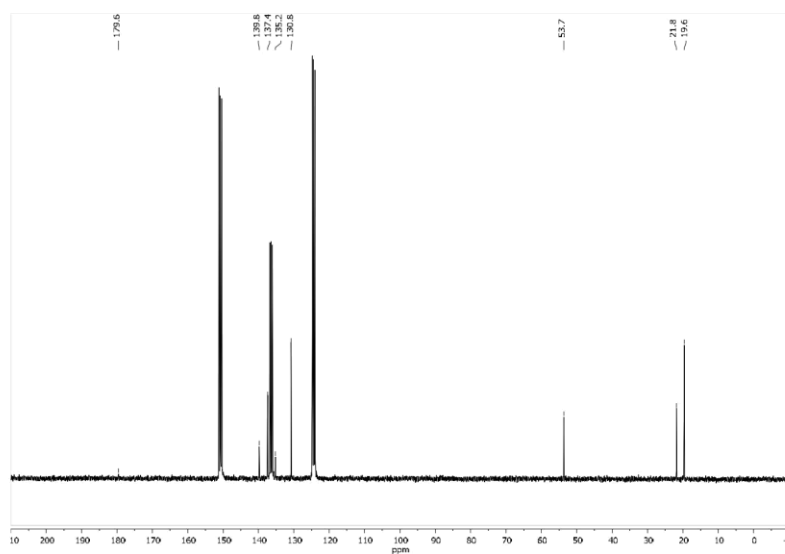


Figure S6: ¹³C NMR spectrum of compound 1c in pyridine-d₅.

Compound 2

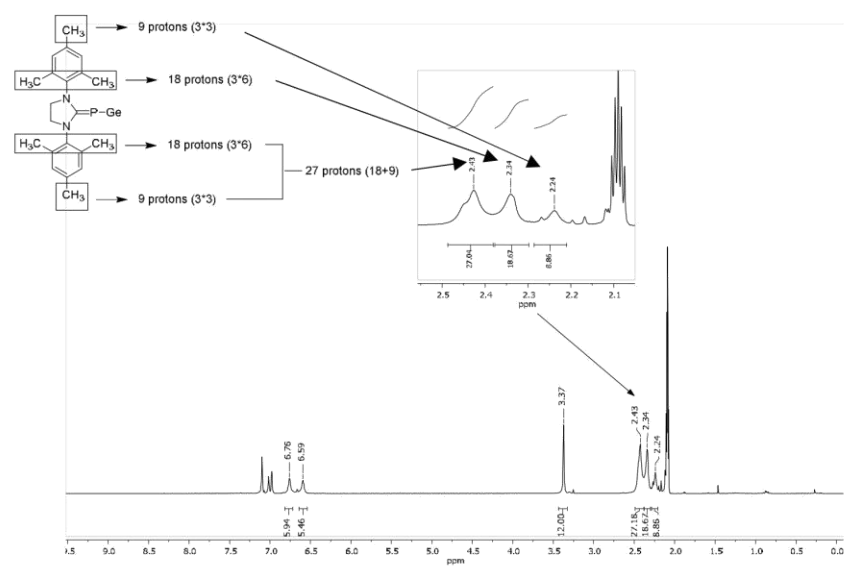


Figure S7: ^1H NMR spectrum of compound 2 in toluene- d_8 .

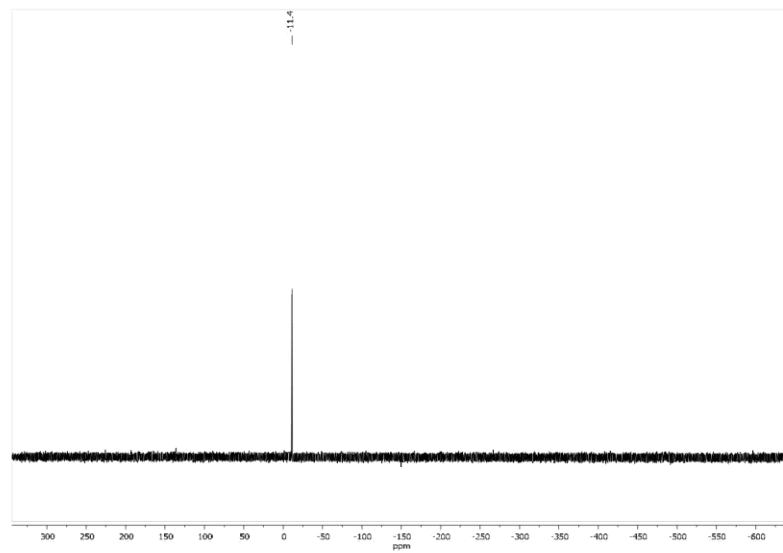


Figure S6: ^{31}P NMR spectrum of compound 2 in toluene.

Compound 3

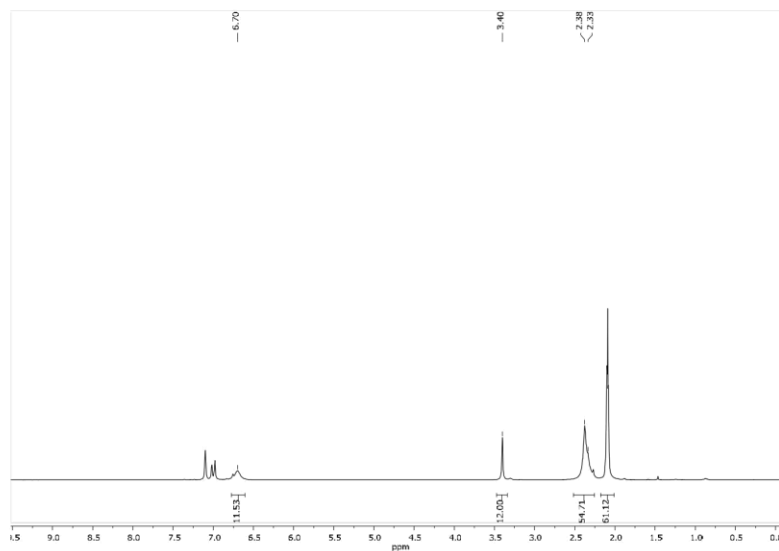


Figure S7: ^1H NMR spectrum of compound **3** in toluene-d_8 .

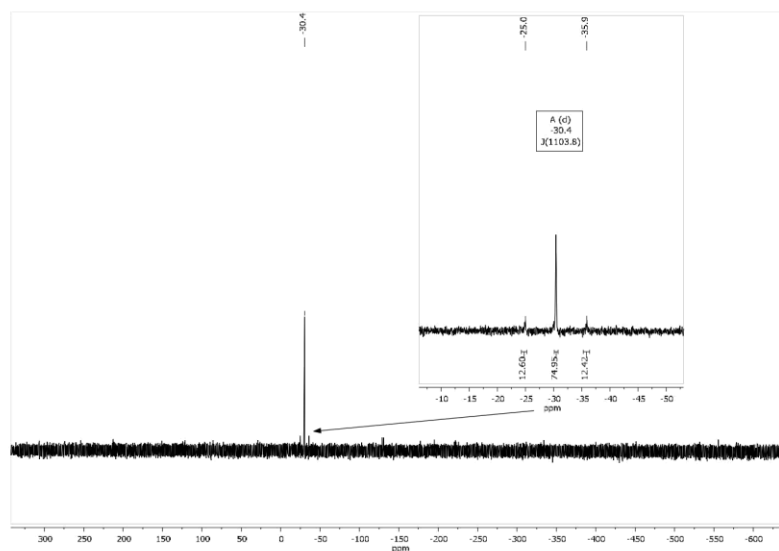


Figure S8: ^{31}P NMR spectrum of compound **3** in toluene.

Compound 4

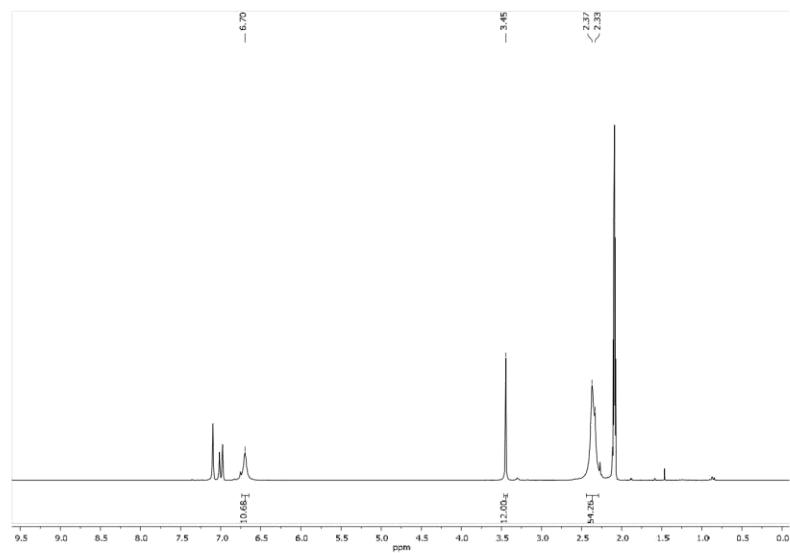


Figure S7: ¹H NMR spectrum of compound **4** in toluene-d₈.

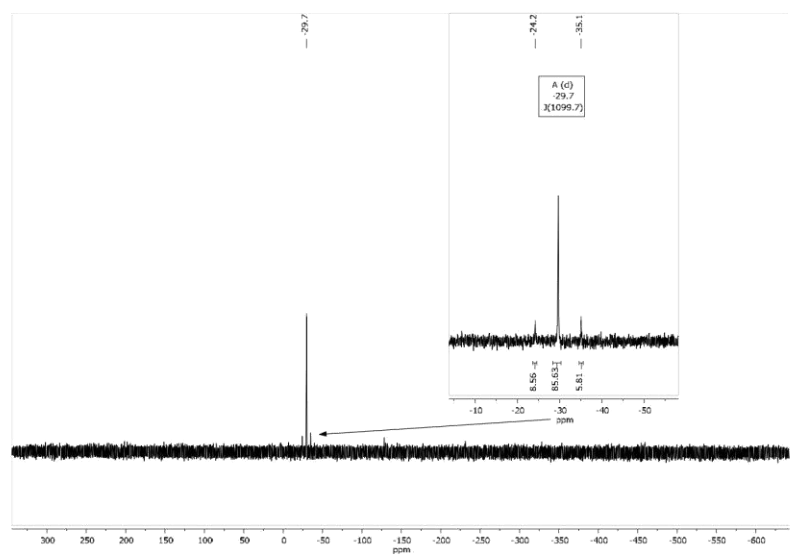


Figure S8: ¹H NMR spectrum of compound **4** in toluene.

Compound 5

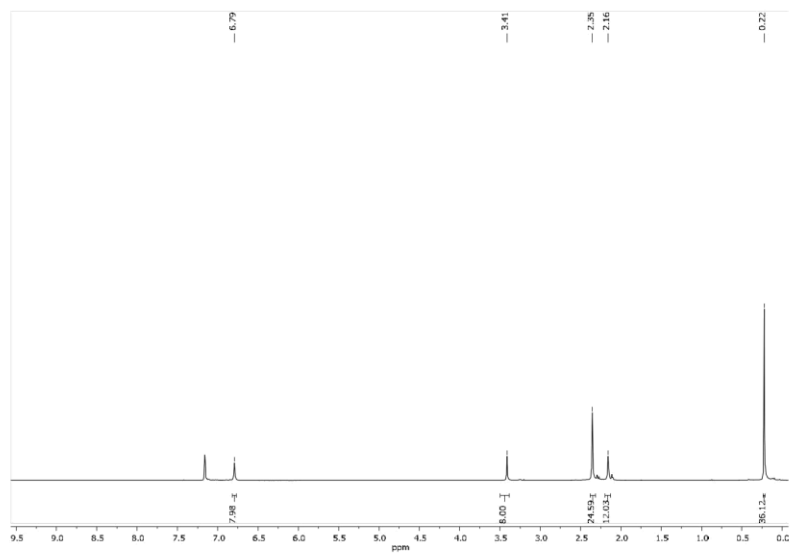


Figure S9: ¹H NMR spectrum of compound 5 in C₆D₆.

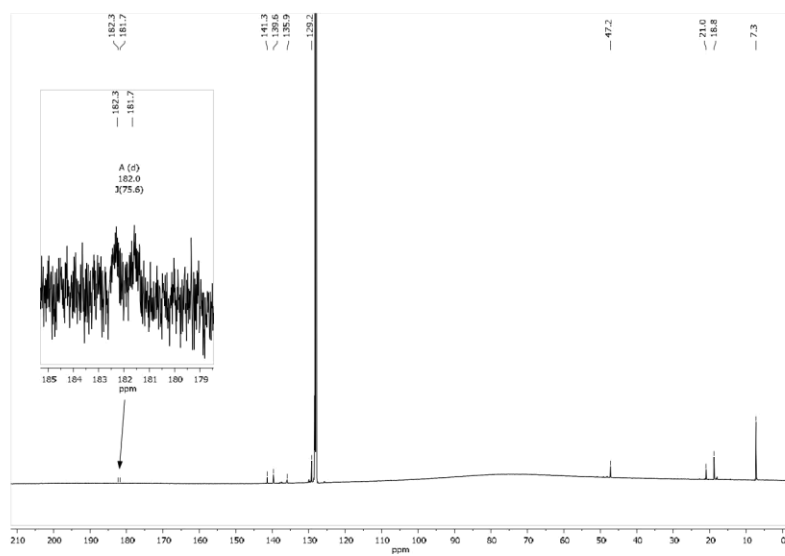


Figure S10: ¹³C NMR spectrum of compound 5 in C₆D₆.

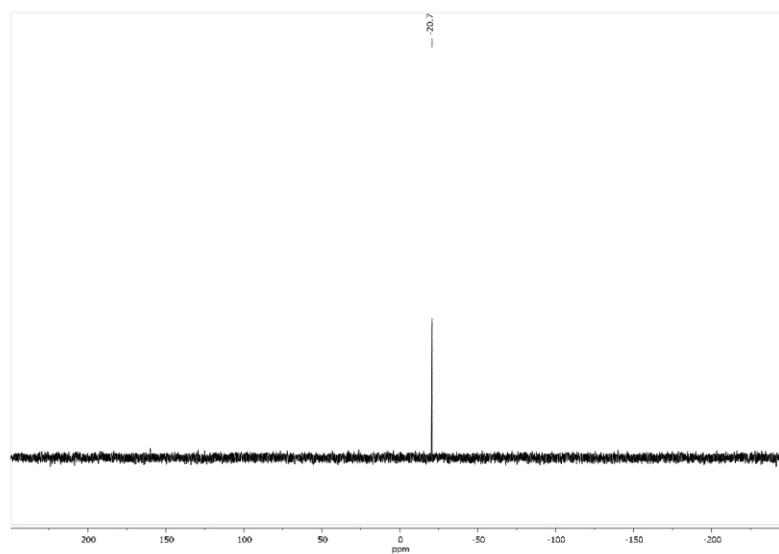


Figure S11: ^{29}Si NMR spectrum of compound **5** in C_6D_6 .

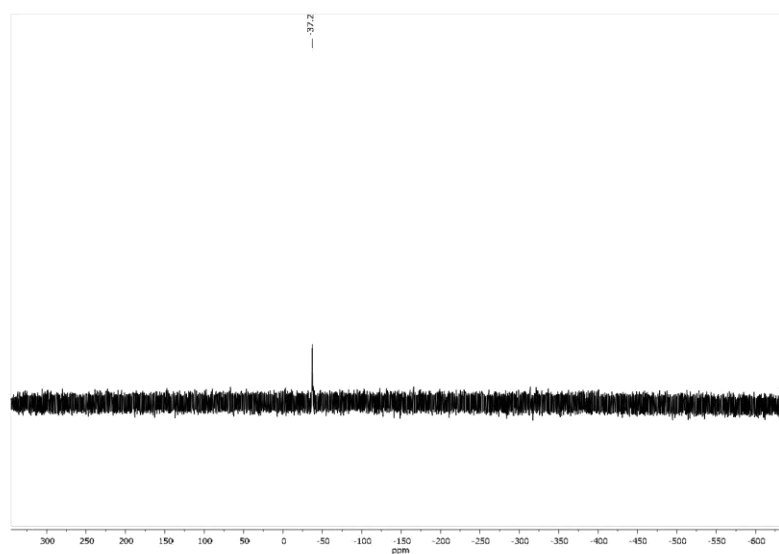


Figure S12: ^{31}P NMR spectrum of compound **5** in toluene.

Compound 6

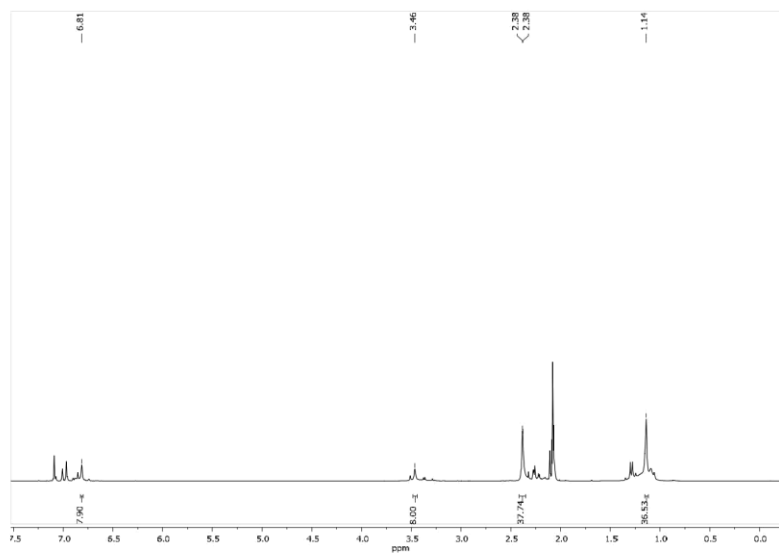


Figure S13: ¹H NMR spectrum of compound **6** in toluene-d₈.

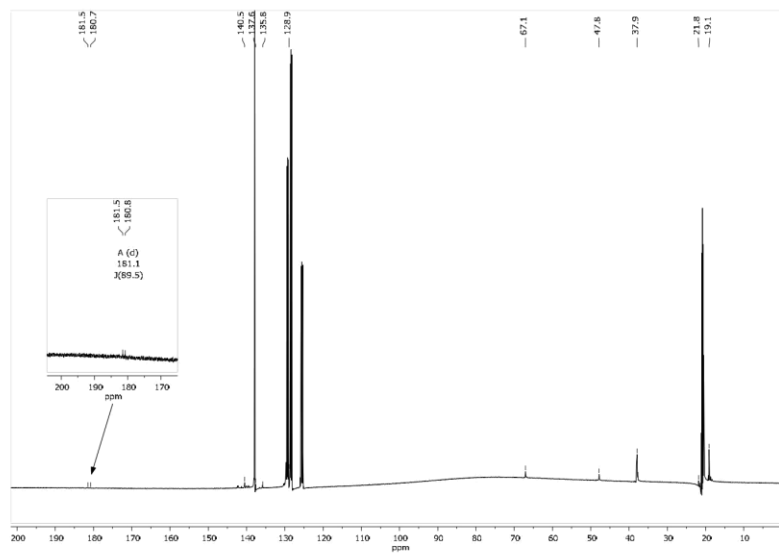


Figure S14: ¹³C NMR spectrum of compound **6** in toluene-d₈.

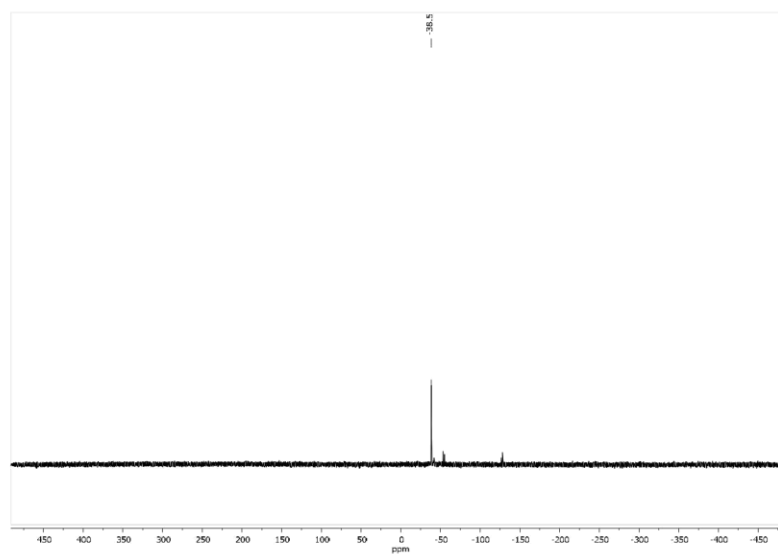


Figure S15: ^{31}P NMR spectrum of compound **6** in toluene- d_8 .

Compound 7

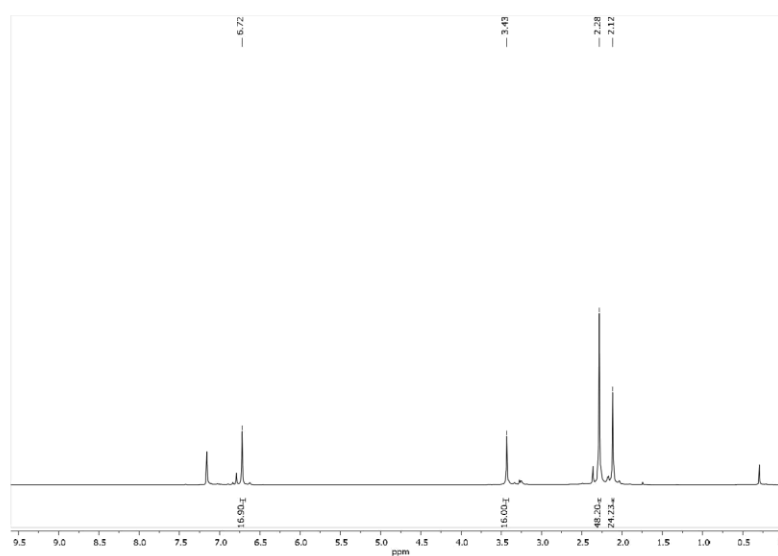


Figure S16: ^1H NMR spectrum of compound **7** in C_6D_6 .

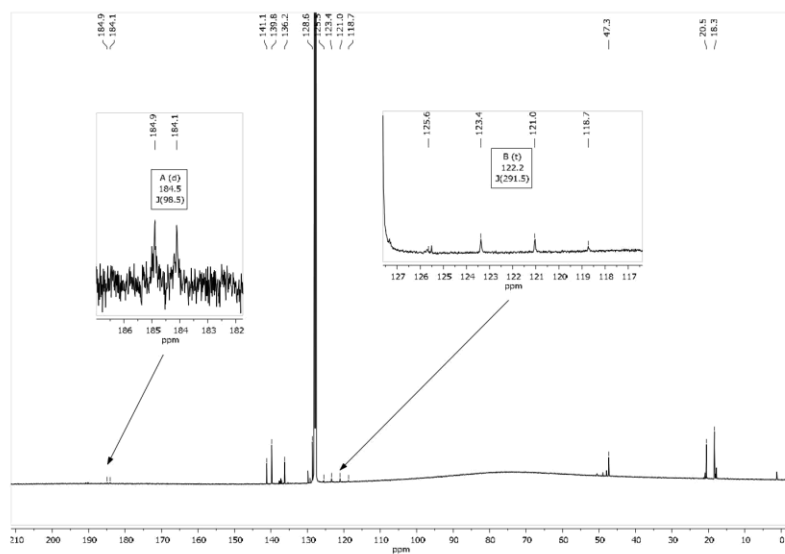


Figure S17: ^1H NMR spectrum of compound **7** in C_6D_6 .

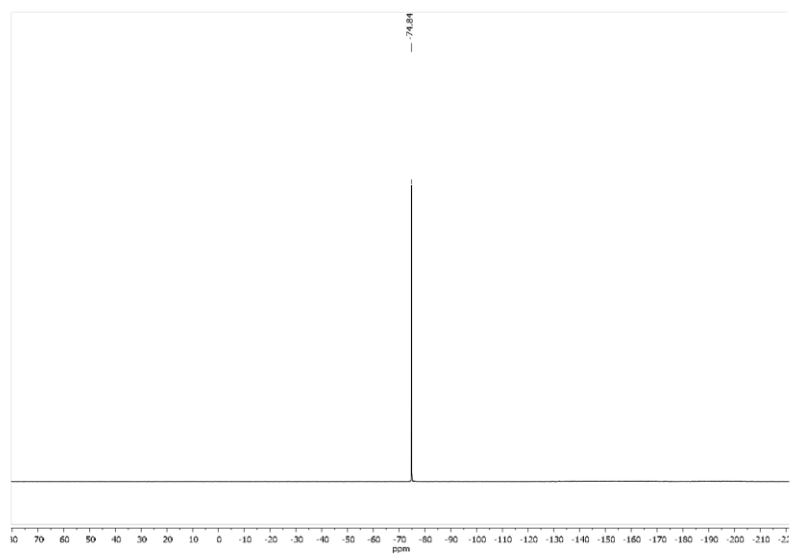


Figure S18: ^{19}F NMR spectrum of compound **7** in C_6D_6 .

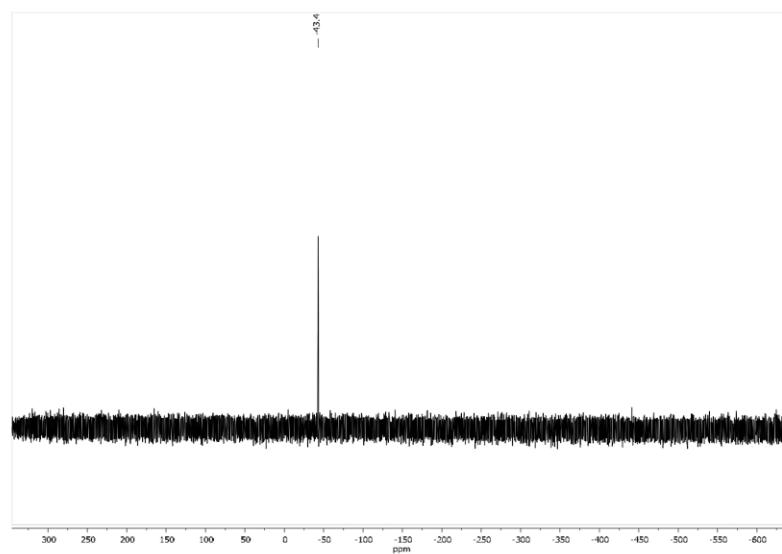


Figure S19: ^{31}P NMR spectrum of compound **7** in toluene.

X-ray structure analysis

Data were collected on a Bruker D8 Quest diffractometer (compound **2**, **3**, **4**) using monochromatic Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) or on a STOE StadiVari (compound **5**, **6**, **7**) using monochromatic Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54186$ Å). The solution of the structure was performed with direct methods with the SHELXT-2015 solution programme, while for the structure refinement with full-matrix least-squares against F^2 the SHELXL-2015 package was used, both within the OLEX² environment.^[4–6]

Crystal data of 2: C₆₃H₇₈GeKN₆P₃ · 3 C₇H₈, 1400.31 g·mol⁻¹, 100 K, monoclinic, $P2_1/m$, $a = 1302.63(5)$ pm, $b = 1981.50(8)$ pm, $c = 1618.86(6)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 113.590(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3829.3(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.214$ g·cm⁻³, $\mu = 0.564$, $F(000) = 1488.0$, $Goof = 1.068$. A total of 42285 reflections was collected of which 7164 were unique ($R(\text{int}) = 0.0359$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0421 (0.0992) for 533 parameters and 6034 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1878539.

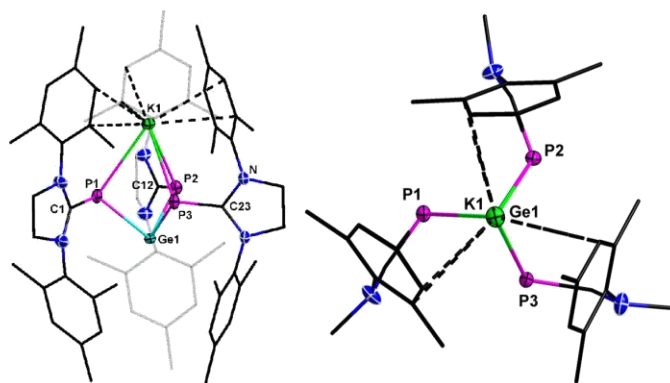


Figure S20. Molecular structure of **2**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **2** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-C1 174.4(3); P2-C12 173.9(3); P3-C23 174.55(23); P1-Ge1 246.51(27); P2-Ge1 245.93(28); P3-Ge1 245.50(39); P1-K1 322.22(33); P2-K1 318.06(34); P3-K1 319.95(50); P1-Ge1-P2 82.886(46)°; P1-Ge1-P3 82.206(48)°; P2-Ge1-P3 82.056(49)°; P1-K1-P2 61.197(60)°, P1-K1-P3 60.486(58)°, P2-K1-P3 60.743(60)°.

Crystal data of 3: C₆₃H₇₈KN₆P₃Sn · 3 C₇H₈, 1446.41 g·mol⁻¹, 100 K, monoclinic, $P2_1/m$, $a = 1305.77(6)$ pm, $b = 1976.37(8)$ pm, $c = 1626.80(9)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 113.500(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3850.1(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.248$ g·cm⁻³, $\mu = 0.495$, $F(000) = 1524.0$, $Goof = 1.146$. A total of 146301 reflections was collected of which 7785 were unique ($R(\text{int}) = 0.0954$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0570 (0.1207) for 464 parameters and 6599 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1878540.

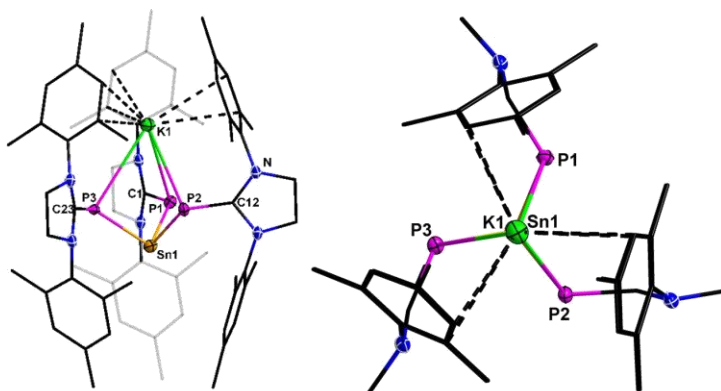


Figure S21. Molecular structure of **3**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **3** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-C1 173.8(4); P2-C12 174.6 (4); P3-C23 174.9(4); P1-Sn1 264.79(28); P2-Sn1 265.58(54); P3-Sn1 266.24(30); P1-K1 318.11(35); P2-K1 319.47(65); P3-K1 321.12(36); P1-Sn1-P2 79.51(11)°; P1-Sn1-P3 80.63(8)°; P2-Sn1-P3 79.44(11)°; P1-K1-P2 64.26(9)°, P1-K1-P3 65.04(7)°, P2-K1-P3 64.08(9)°.

Crystal data of 4: $C_{63}H_{78}KN_6P_3Pb \cdot 3 C_7H_8$, 1534.91 g·mol⁻¹, 100 K, monoclinic, $P2_1/m$, $a = 1305.51(5)$ pm, $b = 1974.90(8)$ pm, $c = 1627.56(6)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 113.293(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3854.2(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.323$ g·cm⁻³, $\mu = 2.352$, $F(000) = 1588.0$, $Goof = 1.033$. A total of 136834 reflections was collected of which 7010 were unique ($R(int) = 0.0406$). R_1 (wR_2 all data) = 0.1357 (0.3160) for 447 parameters and 6723 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1878544.

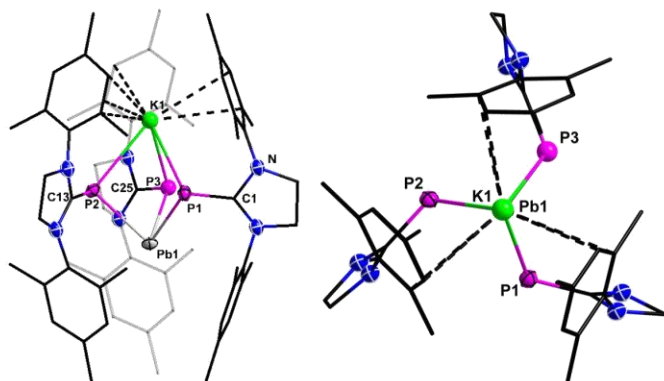


Figure S22. Molecular structure of 4. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for 4 represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-C1 174.85(173); P2-C13 175.60(196); P3-C25 175.61(123); P1-Pb1 274.48(193); P2-Pb1 278.26(180); P3-Pb1 274.57(68); P1-K1 319.88(216); P2-K1 320.56(202); P3-K1 319.05(71); P1-Pb1-P2 77.6(4)°; P1-Pb1-P3 79.5(4)°; P2-Pb1-P3 77.6(3)°; P1-K1-P2 65.5(4)°; P1-K1-P3 65.6(3)°; P2-K1-P3 66.7(3)°.

Crystal data of 5: $C_{61}H_{96}K_4N_6P_2Si_4 \cdot C_7H_8$, 1336.27 g·mol⁻¹, 100 K, triclinic, $P-1$, $a = 1287.82(4)$ pm, $b = 1301.34(4)$ pm, $c = 2440.44(8)$ pm, $\alpha = 77.841(3)^\circ$, $\beta = 76.137(4)^\circ$, $\gamma = 81.482(3)^\circ$, $V = 3861.1(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.149$ g·cm⁻³, $\mu = 3.339$, $F(000) = 1432.0$, $Goof = 1.034$. A total of 72369 reflections was collected of which 15751 were unique ($R(int) = 0.0958$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0823 (0.2492) for 777 parameters and 11483 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1878541.

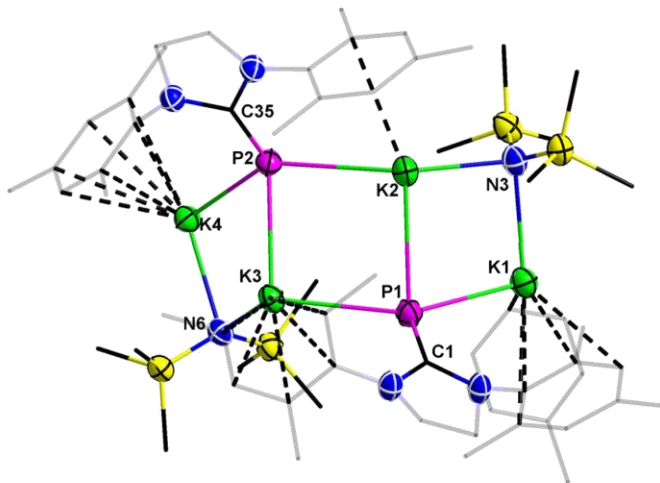


Figure S23. Molecular structure of 5. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for 5 represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-C1 170.89(37); P2-C35 172.66(37); P1-K1 318.12(15), P1-K2 330.81(14), P1-K3 323.03(13), P2-K2 328.00(14), P2-K3 324.57(12), P2-K4 319.78(12); K1-N3 288.7(4), K2-N3 282.05(35); K3-N6 280.3(3); K4-N6 278.17(26); K1-P1-K2 79.23(3)°; K2-P1-K3 82.54(3)°; K2-P2-K3 82.74(3)°; K3-P2-K4 75.16(3)°; K1-P1-K3 144.47(4)°; K2-P2-K4 135.24(4)°; K1-N3-K2 92.93(9)°; K3-N6-K4 89.46(8)°; C1-P1-K1 106.94(13)°; C1-P1-K2 130.96(12)°; C1-P1-K3 108.06(13)°; C35-P2-K2 115.72(12); C35-P2-K3 127.81(13)°; C35-P2-K4 108.57(12)°.

Crystal data of 6: $C_{58}H_{88}K_6N_4O_4P_2$, 1201.86 g·mol⁻¹, 100 K, monoclinic, $C2/c$, $a = 2302.6(11)$ pm, $b = 1578.9(5)$ pm, $c = 1880.2(8)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.59(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 6740(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.184$ g·cm⁻³, $\mu = 4.234$, $F(000) = 2560.0$, $Goof = 0.926$. A total of 30894 reflections was collected of which 6011 were unique ($R(int) = 0.0530$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0419 (0.1067) for 335 parameters and 4418 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1878542.

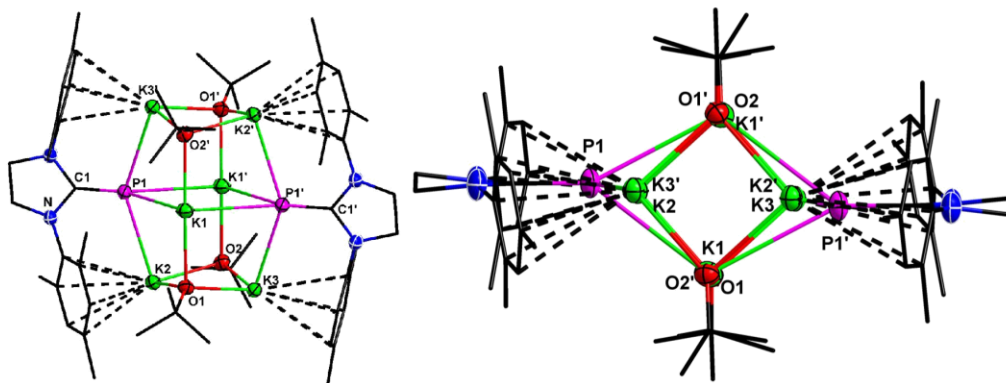


Figure S5. Molecular structure of **6**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **6** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-C1 170.97(27); P1-K1 340.06(14); P1-K2 320.91(17); P1-K3' 323.85(18); K2-O1 260.85(20); K2-O2 261.85(21); K3-O1 262.09(20); K3-O2 258.03(20); C1-P1-K1 141.91(10)°; C1-P1-K2 109.22(9)°; C1-P1-K3' 108.05(9)°; K1-P1-K1' 65.54(3)°; P1-K1-P1' 114.46(3)°; K1-P1-K2 74.11(4)°; K1'-P1-K2 74.96(3)°; K1-P1-K3' 72.71(4)°; K1'-P1-K3' 75.12(4)°; K2-P1-K3' 142.16(3)°; K2-O1-K3 86.63(6)°; K2-O2-K3 87.26(7)°; O1-K2-O2 90.25(6)°; O1-K3-O2 90.83(6)°; P1-K2-O1 95.47(5)°; P1-K2-O2 93.79(5)°; P1-K3'-O1' 92.76(5)°; P1-K3'-O2' 96.72(5)°.

Crystal data of 7: $C_{84}H_{104}K_5N_8P_4$ $AlC_{16}F_{36}O_4 \cdot 2.75 C_7H_8$, 2765.63 g·mol⁻¹, 100 K, triclinic, $P-1$, $a = 1588.24(10)$ pm, $b = 2858.26(19)$ pm, $c = 2950.36(19)$ pm, $\alpha = 83.445(6)^\circ$, $\beta = 85.506(5)^\circ$, $\gamma = 86.129(5)^\circ$, $V = 13241.8(15)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.387$ g·cm⁻³, $\mu = 2.902$, $F(000) = 5686.0$, $Goof = 1.041$. A total of 265082 reflections was collected of which 46716 were unique ($R(int) = 0.1136$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0895 (0.2762) for 3023 parameters and 26122 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1878543.

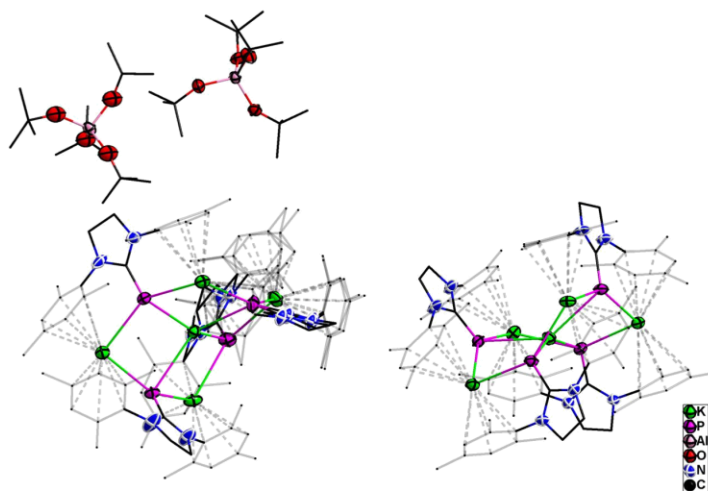


Figure S24. Molecular structure of **7**. Hydrogen and fluorine atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **7** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility.

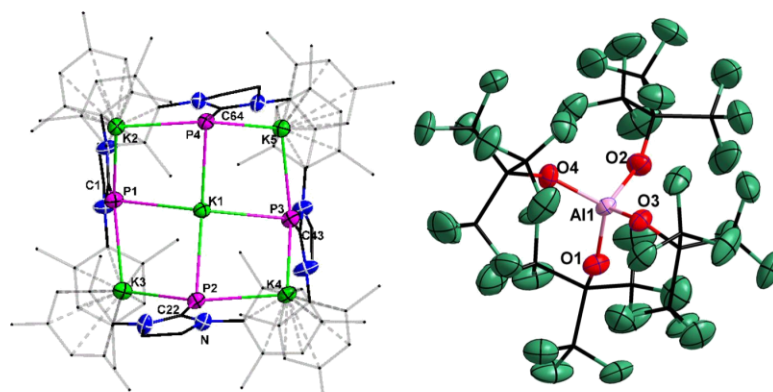


Figure S25. Molecular structure of the cation (left) and anion (right) of compound **7**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **7** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-C1 173.18(56); P2-C22 173.15(60); P3-C64 171.41(60); P4-C64 173.11(54); P1-K1 334.31(18); P1-K2 325.10(18); P1-K3 322.15(19); P2-K1 327.67(20); P2-K3 322.37(18); P2-K4 322.68(20); P3-K1 334.03(20); P3-K4 322.01(22); P3-K5 321.51(21); P4-K1 326.21(19); P4-K2 319.24(19); P4-K5 322.2(2); C1-P1-K1 117.5(2)°; C1-P1-K2 108.4(2)°; C1-P1-K3 109.7(2)°; K1-P1-K2 81.63(5); K1-P1-K3 78.50(5); K2-P1-K3 141.80(5)°; C22-P2-K1 120.97(19)°; C22-P2-K3 107.7(2)°; C22-P2-K4 109.5(2)°; K1-P2-K3 79.45(5)°; K1-P2-K4 82.67(5)°; K3-P2-K4 142.72(6)°; C43-P3-K1 120.5(2); C43-P3-K4 108.3(2)°; C43-P3-K5 109.7(2)°; K1-P3-K4 81.79(5)°; K1-P3-K5 78.19(5)°; K4-P3-K5 142.02(6)°; C64-P4-K1 121.27(19)°; C64-P4-K2 109.9(2)°; C64-P4-K5 106.2(2)°; K1-P4-K2 83.79(5)°; K1-P4-K5 79.24(5)°; K2-P4-K5 143.86(6)°; P1-K1-P2 97.19(5)°; P2-K1-P3 92.45(5)°; P3-K1-P4 97.60(5)°; P4-K1-P1 91.90(5)°; P1-K3-P2 100.78(5)°; P2-K4-P3 95.66(5)°; P3-K5-P4 101.03(5)°; P4-K2-P1 94.92(5); P1-K1-P3 140.90(5)°; P2-K1-P4 151.15(5)°.

Computational Details

The structural situation of the central K^+ in the cation in **7** (K1 in figure 4) reminds a bit of that of K^+ in for instance $[K@18\text{-crown-6}]^+$. Both systems comprise a framework with negative partial charges at the inside (at P or O, respectively) that bind the K^+ ion. On the other hand, the bond situation within the framework is very different: ionic bonds in **7** versus covalent bonds in $[K@18\text{-crown-6}]^+$. In order to elucidate these similarities and differences, density functional calculations^[7] were carried out for both systems (functional PBE^[8], empirical correction of dispersive interactions^[9] def2-TZVP basis^[10]). The bond energy of the central K^+ , calculated as the energy difference between the cationic species $[(\text{SiMesP})_4K_5]^+$ and the corresponding (neutral, not structure-relaxed) species without central K^+ , $[(\text{SiMesP})_4K_4]$, plus K^+ amounts to -410 kJ/mol. This is somewhat larger than the corresponding value for $(K@18\text{-crown-6})^+$, -313 kJ/mol. For both cases, the interaction is mainly ionic, which is evident from the partial charges^[11]: 0.89 in $[(\text{SiMesP})_4K_5]^+$ and 0.93 in $(K@18\text{-crown-6})^+$, which both are almost identical to the charge of K in KCl, 0.92, but much higher than e.g. in the phosphorus compound K_3P , 0.60 (calculated at the same level). Relaxation of the structures without the central K^+ comes along with similar energy lowering for the two cases, 31 kJ/mol for $[(\text{SiMesP})_4K_5]^+$ and 43 kJ/mol for 18-crown-6. In contrast, the size of the changes in structure parameters is very different. For the comparably rigid system 18-crown-6, the largest changes which are observed for the longest (non-bonding) O-O distances amount to 14.5 pm. For $[(\text{SiMesP})_4K_5]^+$ in contrast, the removal of the central K^+ leads to a huge increase of the (non-bonding) P-P distances from 490-625 pm in $[(\text{SiMesP})_4K_5]^+$ to 570-764 pm in $[(\text{SiMesP})_4K_4]$. The Cartesian coordinates are listed below.

The structure parameters of the cation in **7**, $[(\text{SiMesP})_4K_5]^+$, as well as for compounds **5** and **6** are well reproduced by density functional calculations^[7] (functional PBE^[8], empirical correction of dispersive interactions^[9] def2-TZVP basis^[10]); Cartesian coordinates of $[(\text{SiMesP})_4K_5]^+$ and $[(\text{SiMesP})_4K_4]$ are listed in Table 2, of **5** and **6** in Table 3 and of $[K@18\text{-crown-6}]^+$ and 18-crown-6 in Table 4.

Table 2. Cartesian coordinates, in Å, of $[(\text{SiMesP})_4K_5]^+$ (left) and $[(\text{SiMesP})_4K_4]$ (right) optimized at DFT level.

205 $[(\text{SiMesP})_4K_5]^+$; Energy=-8061.776359 a.u.			204 $[(\text{SiMesP})_4K_4]$; Energy=-7462.104171 a.u.		
K	1.0474635	-2.6639670	K	0.7054419	0.4956365
P	-1.0871135	-0.2424684	P	-1.3917378	2.5457532
C	-2.6994692	-0.8573643	C	-2.9767571	2.2665076
N	-3.0949878	-2.1769539	N	-3.3362470	1.6605334
N	-3.8870195	-0.1222251	N	-4.2004230	2.6128377
C	-2.2149959	-3.2925462	C	-2.4020871	0.9980416
C	-4.5423699	-2.3530034	C	-4.7749781	1.4224607
C	-3.9527246	1.2962534	C	-4.3122595	3.3426435
C	-5.0506131	-0.9332449	C	-5.3328816	2.4378886
C	-1.9349232	-4.0385161	C	-2.2420995	-0.4034923
C	-1.6738119	-3.6721047	C	-1.6377856	1.7596976
H	-4.9119978	-3.0844571	H	-5.1397418	1.5956830
H	-4.8355171	-2.6996651	H	-5.0519444	0.3915976
C	-3.6620514	1.9516369	C	-4.2304891	4.7491781
C	-4.3990523	2.0272157	C	-4.5391892	2.6296854
H	-5.9299477	-0.6770612	H	-6.2194510	2.0603118
H	-5.3218442	-0.7903517	H	-5.6143899	3.3872289
C	-1.1136759	-5.1701438	C	-1.3341309	-1.0261256
C	-2.4639552	-3.6103915	C	-2.9578477	-1.2197296
C	-0.8589908	-4.8099023	C	-0.7314882	1.0950512
C	-1.9501999	-2.8451478	C	-1.7654692	3.2552541
C	-3.7984798	3.3465647	C	-4.3722322	5.4266324
C	-3.1738075	1.1819381	C	-3.9239045	5.4884572
C	-4.5202067	3.4186011	C	-4.6735665	3.3472363
C	-4.6947514	1.3117149	C	-4.5596002	1.1246974
C	-0.5728300	-5.5798506	C	-0.5702562	-0.2973327
H	-0.8680915	-5.7267698	H	-1.1954081	-2.1086733
H	-2.5524161	-2.5167024	H	-3.0483974	-0.6539780
H	-3.4573249	-4.0452495	H	-3.9739470	-1.5056705
H	-1.7822028	-3.9467735	H	-2.4043171	-2.1469242
H	-0.4416922	-5.1097500	H	-0.1300826	1.6835352
H	-1.4437892	-3.2596396	H	-1.1524045	3.6910322
H	-3.0282311	-2.7943825	H	-2.8112335	3.5660480
H	-1.6077990	-1.8098626	H	-1.4439319	3.6641379
C	-4.2239618	4.1005960	C	-4.5900865	4.7483287
H	-3.5745796	3.8576880	H	-4.2922750	6.5174733
H	-2.1778133	0.7592456	H	-2.9957304	5.0865083
H	-3.8301346	0.3322816	H	-4.7233545	5.3667950
H	-3.1123198	1.8241546	H	-3.7978725	6.5628833

S22

H	-4.8574483	3.9848851	1.5552082		H	-4.8297968	2.7978437	-1.7865272
H	-4.9065752	2.0200423	0.2291894		H	-4.6970493	0.7186069	-0.6534974
H	-5.5613578	0.6397540	1.1362306		H	-5.3654607	0.7351055	0.9986941
H	-3.8393615	0.6849274	0.7483954		H	-3.6123413	0.7402255	0.7695122
C	0.2788122	-6.8182982	3.8573222		C	0.3887221	-0.9933017	8.0438704
C	-4.3880638	5.5955999	3.7114359		C	-4.7227959	5.4970427	-2.1889670
H	0.8325188	-6.9944912	2.9249184		H	0.8160187	-1.8930045	7.5793907
H	-0.3435765	-7.7085511	4.0411902		H	-0.1199338	-1.3089769	8.9687978
H	1.0010952	-6.7518219	4.6830822		H	1.2170503	-0.3325927	8.3361880
H	-3.8940799	6.1103386	2.8736342		H	-4.0546745	5.0820693	-2.9587863
H	-3.9711558	5.9883586	4.6482430		H	-4.4767579	6.5604255	-2.0649874
H	-5.4516112	5.8783080	3.6766327		H	-5.7495587	5.4353723	-2.5828802
P	1.1921353	-3.0975587	-0.1319619		P	1.8866046	-2.2053051	2.7427384
C	2.8235505	-3.2827478	-0.7074858		C	3.6106309	-2.2578106	2.6526347
N	3.9919423	-3.2508131	0.0567553		N	4.5194328	-1.3307042	3.1783908
N	3.2550697	-3.4990697	-2.0134099		N	4.4259803	-3.2404089	2.0607838
C	4.0220459	-3.3317446	1.4787464		C	4.1358211	-0.1941605	3.9410916
C	5.1837042	-3.5963232	-0.7195506		C	5.8991166	-1.7973916	3.1356958
C	2.4064664	-3.5988644	-3.1497096		C	3.9207398	-4.2974212	1.2582234
C	4.7037428	-3.3664156	-2.1561437		C	5.8346627	-2.8530460	2.0255555
C	4.3906070	-2.1832894	2.2072749		C	4.0620158	1.0586016	3.2953221
C	3.7626330	-4.5530311	2.1405593		C	3.8671903	-0.3130622	5.3192664
H	5.4806651	-4.6492303	-0.5512101		H	6.2142640	-2.2441470	4.1009469
H	6.0394846	-2.9585800	-0.4530230		H	6.5971736	-0.9801086	2.8973605
C	1.9073469	-4.8706522	-3.5107955		C	3.4384508	-5.4681370	1.8858642
C	2.1187223	-2.4644485	-3.9326925		C	3.9158631	-4.1883837	-0.1506077
H	4.9843375	-2.3572064	-2.5160201		H	6.1265893	-2.4137561	1.0522280
H	5.1069991	-4.1045819	-2.8638423		H	6.4904813	-3.7148862	2.2197718
C	4.4673838	-2.2621295	3.6054962		C	3.7044468	2.1849839	4.0474839
C	4.6453748	-0.8897953	1.4863303		C	4.2913935	1.1523273	1.8115429
C	3.8538403	-4.5865837	3.5377345		C	3.5161446	0.8407246	6.0337960
C	3.3506138	-5.7729101	1.3670137		C	3.8886746	-1.6635017	5.9782989
C	1.1292245	-4.9812784	-4.6689979		C	2.9657428	-6.5151853	1.0844526
C	2.1922843	-6.0649901	-2.6444712		C	3.3942054	-5.5616771	3.3835583
C	1.3360590	-2.6218396	-5.0869933		C	3.4476634	-5.2692987	-0.9115988
C	2.5994107	-1.0991613	-3.5257320		C	4.3259179	-2.9106411	-0.8362191
C	4.2033332	-3.4551918	4.2917944		C	3.4254600	2.0974683	5.4199391
H	4.7423134	-1.3682941	4.1723871		H	3.6261968	3.1543334	3.5457927
H	3.7786537	-0.6276077	0.8614381		H	3.5685796	0.5129465	1.2788086
H	5.5109651	-0.9627609	0.8103211		H	5.2954983	0.7989387	1.5321599
H	4.8338986	-0.0700177	2.1908375		H	4.1791783	2.1852945	1.4566251
H	3.6498575	-5.5296667	4.0529849		H	3.2922776	0.7517698	7.1008677
H	3.2447530	-6.6426505	2.0279583		H	3.5737903	-1.5961201	7.0278451
H	4.0788866	-6.0275281	0.5833344		H	4.8927613	-2.1142393	5.9531966
H	2.3899443	-5.5762025	0.8599239		H	3.2076209	-2.3435729	5.4381023
C	0.8402641	-3.8705917	-5.4790616		C	2.9699008	-6.4427010	-0.3156859
H	0.7440159	-5.9647440	-4.9531894		H	2.5840553	-7.4186650	1.5697087
H	1.8172419	-5.8890950	-1.6237041		H	2.6718634	-4.8218881	3.7726797
H	3.2735791	-6.2515508	-2.5598694		H	4.3687848	-5.3130922	3.8293613
H	1.7204324	-6.9696059	-3.0495546		H	3.0999748	-6.5682690	3.7096008
H	1.0880667	-1.7358607	-5.6774561		H	3.4256368	-5.1764009	-2.0013201
H	1.8988001	-0.3323631	-3.8863788		H	3.8424314	-2.8311753	-1.8198711
H	3.5927367	-0.8789203	-3.9512700		H	5.4151149	-2.8615406	-1.0007165
H	2.6701698	-1.0215799	-2.4322864		H	4.0386540	-2.0346505	-0.2369646
C	4.3235054	-3.5364294	5.7914741		C	3.0373455	3.3223932	6.2074322
C	0.0369841	-4.0256842	-6.7436828		C	2.4886468	-7.5943421	-1.1591134
H	4.3254819	-2.5394068	6.2520571		H	2.3107773	3.9376362	5.6560816
H	5.2608201	-4.0360257	6.0830413		H	3.9131661	3.9584317	6.4145549
H	3.5012317	-4.1186125	6.2326220		H	2.5889784	3.0498759	7.1726995
H	-0.7560687	-4.7784617	-6.6292647		H	1.7693351	-8.2197029	-0.6114695
H	0.6790425	-4.3586373	-7.5748176		H	3.3290177	-8.2428696	-1.4558731
H	-0.4269685	-3.0770877	-7.0451434		H	2.0041184	-7.2388739	-2.0795453
K	-0.8686532	-3.0152309	-2.6363322		K	0.5712477	-3.8545955	0.4017360
K	-1.1324900	2.9409483	2.6658124		K	-1.3102117	3.6501710	-0.2343544
K	0.9389157	2.7158181	-2.9731493		K	0.0560936	-0.3015555	-3.9317531
P	-1.0593938	0.1633364	-3.1086701		P	-0.5664244	-2.9851136	-2.4024876
C	-2.6809598	0.7004026	-3.4393376		C	-2.1558172	-3.5506360	-2.7706152
N	-3.8218132	-0.0883604	-3.5909611		N	-2.8942145	-4.5267339	-2.0854306
N	-3.1253838	2.0091477	-3.6156762		N	-2.9989643	-3.1515898	-3.8163911
C	-3.8373830	-1.5078403	-3.6169096		C	-2.4841420	-5.0787547	-0.8403269
C	-5.0498036	0.7052515	-3.6459919		C	-4.2753318	-4.6178231	-2.5455446
C	-2.2783255	3.1500284	-3.7106821		C	-2.6296924	-2.2469405	-4.8483915
C	-4.5178094	2.0821388	-4.0567198		C	-4.1765617	-4.0023013	-3.9458423

S23

C	-4.2838091	-2.2302952	-2.4906962	C	-2.8185628	-4.4432566	0.3754390
C	-3.4627402	-2.1834195	-4.8011794	C	-1.7595047	-6.2871797	-0.8460140
H	-5.5500367	0.7516291	-2.6598261	H	-4.9665421	-4.0352449	-1.9041950
H	-5.7615371	0.2888216	-4.3724120	H	-4.6271506	-5.6602911	-2.5663305
C	-1.6919917	3.4993629	-4.9460203	C	-1.7690382	-2.6438661	-5.8947936
C	-2.1008163	3.9623832	-2.5728179	C	-3.1795695	-0.9472992	-4.8220198
H	-4.5898168	2.2378683	-5.1501995	H	-4.0292886	-4.7815369	-4.7214613
H	-5.0514838	2.9061913	-3.5610293	H	-5.0721569	-3.4214824	-4.2135902
C	-4.3375274	-3.6301482	-2.5611887	C	-2.4265433	-5.0478411	1.5771755
C	-4.6500815	-1.5085344	-1.2243917	C	-3.5035894	-3.1026088	0.3758329
C	-3.5256690	-3.5821893	-4.8230750	C	-1.3810063	-6.8522268	0.3796264
C	-2.9842596	-1.4148156	-5.9986740	C	-1.3530040	-6.9078484	-2.1532068
C	-0.9411146	4.6810035	-5.0173634	C	-1.4616544	-1.7112290	-6.8948396
C	-1.8398539	2.6025299	-6.1438993	C	-1.1586950	-4.0162245	-5.9010268
C	-1.3349998	5.1297798	-2.6872855	C	-2.8501517	-0.0507268	-5.8466228
C	-2.6986390	3.5572709	-1.2548213	C	-4.0540475	-0.5226554	-3.6725967
C	-3.9605196	-4.3277587	-3.7162644	C	-1.7063423	-6.2519133	1.6033713
H	-4.6778196	-4.1900318	-1.6855439	H	-2.6718451	-4.5508934	2.5206201
H	-4.6883143	-2.1973038	-0.3714187	H	-3.5313876	-2.6773800	1.3881583
H	-5.6350487	-1.0210378	-1.2996870	H	-4.5404874	-3.1665376	0.0098168
H	-3.9137553	-0.7212011	-1.0097941	H	-2.9618694	-2.4070220	-0.2856257
H	-3.2357423	-4.1056117	-5.7387015	H	-0.8050321	-7.7823141	0.3775975
H	-2.0317023	-0.9115063	-5.7592947	H	-0.7465785	-6.1867513	-2.7261103
H	-3.6965597	-0.6246379	-6.2789860	H	-2.2264949	-7.1553938	-2.7752311
H	-2.8400961	-2.0754055	-6.8631866	H	-0.7693293	-7.8243181	-1.9944406
C	-0.7578113	5.5160444	-3.9048845	C	-1.9930399	-0.4138806	-6.8942318
H	-0.4879456	4.9581349	-5.9739681	H	-0.7805684	-2.0071719	-7.6985304
H	-1.1787311	2.9233420	-6.9593642	H	-0.5115194	-4.1581856	-6.7770269
H	-2.8699201	2.6063377	-6.5331035	H	-1.9274324	-4.8039705	-5.9087347
H	-1.5925387	1.5649168	-5.8706745	H	-0.5656309	-4.1500454	-4.9784516
H	-1.1740261	5.7433547	-1.7975529	H	-3.2547544	0.9643691	-5.8142428
H	-2.4875146	2.4974857	-1.0480246	H	-3.5721932	-0.7644776	-2.7132528
H	-3.7939547	3.6780410	-1.2593105	H	-5.0242723	-1.0445883	-3.6826492
H	-2.2872689	4.1673594	-0.4403289	H	-4.2518134	0.5570264	-3.7099184
C	-4.0553320	-5.8296104	-3.7862093	C	-1.2981882	-6.8782619	2.9117865
C	0.0185910	6.8013925	-4.0182947	C	-1.6722679	0.5584136	-7.9999393
H	-3.2381538	-6.2597257	-4.3829399	H	-0.5435912	-7.6621581	2.7610283
H	-4.9993425	-6.1405366	-4.2613988	H	-2.1625847	-7.3398801	3.4153433
H	-4.0287202	-6.2842329	-2.7864255	H	-0.8795937	-6.1317407	3.6029901
H	0.7524474	6.7606588	-4.8350741	H	-0.7268220	0.3022728	-8.4980887
H	0.5497858	7.0326590	-3.0846954	H	-1.5927758	1.5874020	-7.6198180
H	-0.6551845	7.6474331	-4.2278666	H	-2.4622617	0.5517823	-8.7691713
P	0.9757456	3.1382453	0.2056132	P	0.1019444	2.6505467	-2.8730924
C	2.5726785	3.4564446	0.8140637	C	1.5695125	3.5161235	-3.1515830
N	2.9720353	3.5918601	2.1429002	N	1.9825941	4.7294217	-2.5836638
N	3.7385039	3.6344961	0.0680568	N	2.6181832	3.1643387	-4.0146770
C	2.0798502	3.7057781	3.2488909	C	1.1706538	5.5344528	-1.7395880
C	4.3658498	4.0152319	2.2759534	C	3.1705339	5.2763326	-3.2295223
C	3.7939940	3.6792899	-1.3501024	C	2.6915306	1.9039102	-4.6693230
C	4.9404768	3.6534761	0.9012823	C	3.7867584	4.0253239	-3.8669224
C	1.8747009	2.5843166	4.0759557	C	1.4884545	5.5911489	-0.3657725
C	1.4682532	4.9432093	3.5455615	C	0.0917085	6.2812901	-2.2610747
H	4.8689481	3.4827543	3.0962671	H	3.8434485	5.7599094	-2.5046123
H	4.4421746	5.1008339	2.4778204	H	2.9003939	6.0289330	-3.9980782
C	4.2757390	2.5715965	-2.0791194	C	3.3052091	0.7982591	-4.0395220
C	3.4235943	4.8698553	-2.0179219	C	2.1568085	1.7870033	-5.9674856
H	5.6685912	4.3908808	0.5357249	H	4.2596982	4.2356079	-4.8385927
H	5.4353116	2.6642400	0.9280051	H	4.5529953	3.5781183	-3.2025182
C	1.0513063	2.7160796	5.2023218	C	0.7079041	6.3935843	0.4776085
C	2.5009861	1.2623072	3.7314752	C	2.6045731	4.7459494	0.1897898
C	0.6585075	5.0323772	4.6856165	C	-0.6666838	7.0624646	-1.3794986
C	1.6427967	6.1230211	2.6302780	C	-0.2671499	6.1878453	-3.7155972
C	4.3587716	2.6653925	-3.4768770	C	3.3807351	-0.4150782	-4.7366770
C	4.6489886	1.2994564	-1.3723827	C	3.7862956	0.9007205	-2.6163762
C	3.5202471	4.9163309	-3.4134479	C	2.2487851	0.5522801	-6.6250776
C	2.9150675	6.0515256	-1.2445805	C	1.4476406	2.9552323	-6.5918538
C	0.4428969	3.9342675	5.5332129	C	-0.3752780	7.1373862	-0.0101395
H	0.8671959	1.8374197	5.8255585	H	0.9353298	6.4150168	1.5473688
H	2.0370713	0.4535233	4.3110033	H	2.5953096	4.7633640	1.2883653
H	3.5820573	1.2632269	3.9454321	H	3.5927373	5.1002244	-0.1457563
H	2.3802524	1.0464878	2.6600991	H	2.5067824	3.7039774	-0.1515705
H	0.1843862	5.9900126	4.9205112	H	-1.5179878	7.6251178	-1.7745150
H	1.3292838	5.8514988	1.6093043	H	-0.5404414	5.1422598	-3.9479717

H	2.6926653	6.4477169	2.5726808		H	0.5816614	6.4491547	-4.3655281
H	1.0471984	6.9788373	2.9730625		H	-1.1069118	6.8517388	-3.9601185
C	3.9848714	3.8263301	-4.1656208		C	2.8569298	-0.5609516	-6.0305855
H	4.7214247	1.8014194	-4.0416733		H	3.8417624	-1.2778558	-4.2455457
H	3.9274390	1.0800195	-0.5734528		H	2.9910047	1.3235777	-1.9810355
H	5.6445066	1.3697432	-0.9051509		H	4.6666999	1.5561829	-2.5237933
H	4.6728381	0.4509546	-2.0672597		H	4.0632734	-0.0861627	-2.2223160
H	3.2336751	5.8371097	-3.9291382		H	1.8240058	0.4549927	-7.6284551
H	1.9427950	5.8032321	-0.7860280		H	0.5999702	3.2522206	-5.9516796
H	2.7998586	6.9295941	-1.8926019		H	1.0740758	2.7041244	-7.5932935
H	3.5938791	6.3132762	-0.4200135		H	2.1073015	3.8320787	-6.6756125
C	-0.3999233	4.0679390	6.7741751		C	-1.1900723	8.0085441	0.9100471
C	4.1081589	3.9199432	-5.6642862		C	2.9357428	-1.8824695	-6.7502482
H	0.2132746	4.3911943	7.6303742		H	-0.7472046	9.0143402	0.9947392
H	-0.8640958	3.1105552	7.0476905		H	-1.2416958	7.5846155	1.9227262
H	-1.1950925	4.8154557	6.6449774		H	-2.2163951	8.1350035	0.5381585
H	4.1482757	2.9258471	-6.1299777		H	2.5334575	-2.6998470	-6.1323823
H	5.0294060	4.4531230	-5.9485604		H	3.9778624	-2.1417774	-6.9936869
H	3.2676919	4.4748707	-6.1057447		H	2.3686161	-1.8565799	-7.6904274
K	0.0132931	-0.0107862	0.0238694					

Table 3. Cartesian coordinates, in Å, of compounds **5** (left) and **6** (right) optimized at DFT level. For details see text.

173 Compound 5 ; Energy=-6947.464516 a.u.				162 Compound 6 ; Energy=-7061.668440 a.u.			
K	-1.3088317	-1.6044419	-1.1987391	K	-3.0409843	-0.0352161	1.7667803
K	2.1160770	-1.4639541	-3.1279192	K	-3.0244900	0.0115854	-1.7932337
K	-0.5492339	2.2206705	0.3362478	K	0.0174274	-2.0448701	-0.0432121
P	0.1222891	0.9462437	-2.5775197	K	-0.0177073	2.0559265	0.0463552
P	-1.1808056	-0.5554839	1.8597301	P	-0.0088849	-0.0418588	2.8676301
Si	-0.2434898	-4.2070472	-3.4405033	O	-2.6922778	-1.9410071	-0.0369661
Si	1.5182106	-4.2333933	-0.9231883	O	-2.7312729	1.9287878	0.0174829
N	0.5492757	-3.5105217	-2.1132906	C	-2.4752514	-0.0346920	5.0400889
C	-4.0898171	-1.7515792	0.9826193	C	-3.1453692	-1.2678954	4.9043742
C	-4.0003894	-3.0025066	0.3433444	C	-5.2206109	-0.0631551	4.4138861
C	-4.3994913	-3.1026961	-0.9989865	C	-4.5096574	-1.2594656	4.5876818
C	-4.5798400	-0.6205339	0.2948863	C	-4.3084497	-3.2500011	1.2021016
C	-4.8806263	-1.9962726	-1.7107075	C	-3.1571918	1.1850981	4.8522847
C	-4.9590585	-0.7643365	-1.0428015	C	-4.5249836	1.1465393	4.5480960
C	-1.5727545	-3.0125692	-4.1200525	P	0.0141650	0.0507636	-2.8674134
C	3.6510033	0.1173663	-5.7294053	C	-3.1919936	-1.2132415	-4.9220122
C	0.9073538	-0.0383838	-6.2762006	C	-3.0621409	1.2365232	-4.8816166
C	2.8073820	1.1343984	-5.2574350	C	-4.4300337	1.2778264	-4.5810969
C	1.7844745	-1.0357973	-6.7189983	C	-2.4496468	-0.0223936	-5.0527943
C	1.4291820	1.0452505	-5.5387200	C	-5.1962150	0.1106336	-4.4477340
C	3.1615946	-0.9757291	-6.4596654	C	-4.5561515	-1.1252789	-4.6149242
C	3.2009846	-3.3237375	-0.7559836	K	3.0484839	0.0280830	-1.7671724
H	3.7894037	-3.3713713	-1.6891432	K	3.0291569	0.0013854	1.7957528
K	1.3925438	0.4759869	3.4264455	O	2.7297726	-1.9224512	-0.0030279
Si	1.4239926	4.0693693	2.8157396	C	-3.3924382	-3.1388035	-0.0435271
Si	3.1760386	2.4191209	0.9355188	C	3.4211457	-3.1250526	0.0117654
N	1.7640870	2.7406936	1.8207196	C	-2.4222690	-4.3486412	-0.0292855
C	-1.1236605	4.8024718	-1.8929997	H	-1.7719736	-4.3161619	-0.9193499
C	-0.4591478	4.3911143	2.8876320	H	-1.7931211	-4.3103028	0.8755522
H	-0.8451580	4.7619170	1.9236204	C	2.4489664	-4.3274007	-0.1060818
C	-0.0232152	2.1236207	-3.8384080	H	1.7493043	-4.3292163	0.7464483
C	-2.5443447	-1.0551129	2.8030446	O	2.6935878	1.9438308	0.0275205
C	-1.1727410	-5.8335459	-3.1060604	C	3.3955495	3.1403955	0.0152143
C	0.9134873	-4.5457446	-4.9240473	C	-3.4306856	3.1269324	0.0214908
C	0.7449212	-4.1721935	0.8145542	C	2.4281727	4.3522418	-0.0178023
C	1.9986994	-6.0525107	-1.2106008	H	1.7788116	4.3352459	0.8733793
N	-3.7200692	-1.6563571	2.3537254	H	1.7982214	4.3009276	-0.9213618
C	-3.4406964	-4.1895574	1.0797284	C	-2.4694015	4.3325595	0.1922589
H	-4.3201187	-4.0701824	-1.5033202	H	-1.7552367	4.3661077	-0.6475418
C	-4.6617232	0.7109449	0.9868751	C	-0.0125206	0.0085362	4.6004350
C	-5.3079876	-2.1134575	-3.1511041	N	-1.1155364	-0.0417436	5.4558669
H	-5.3276777	0.1127167	-1.5823342	C	-2.3814173	-2.5545855	5.0471720
H	-2.4672098	-2.9817944	-3.4754371	C	-6.6940646	-0.0780484	4.0984861
H	-1.9181957	-3.3365505	-5.1143528	H	-5.0285962	-2.2135262	4.4608304
H	-1.1937615	-1.9820692	-4.2236015	H	-3.6978714	-3.1821698	2.1161498
H	4.7219723	0.1799146	-5.5138484	H	-4.8771772	-4.1938948	1.2386709
C	-0.5696555	-0.1208120	-6.5444238	H	-5.0348819	-2.4198421	1.2068749

S25

C	3.3429747	2.2590681	-4.4154677	C	-2.4134276	2.4912571	4.9203366
H	1.3808011	-1.8868643	-7.2749408	H	-5.0555203	2.0888647	4.3857092
N	0.5352513	2.0688678	-5.1158067	C	0.0129932	-0.0124750	-4.5999297
C	4.0855007	-2.0513969	-6.9706032	C	-2.5035565	-2.5431921	-5.0593327
H	3.8240868	-3.7962480	0.0200475	C	-2.2440614	2.4956417	-4.9596143
H	3.0876247	-2.2639901	-0.4705565	H	-4.9059668	2.2504425	-4.4286387
C	-0.6733987	-1.4832021	5.4828014	N	-1.0878619	-0.1130226	-5.4536891
C	-1.6297955	0.7757163	5.5177356	C	-6.6700459	0.1847950	-4.1419173
C	-0.6095790	1.1734987	6.3914262	H	-5.1300576	-2.0475496	-4.4899254
C	-1.6492672	-0.5573287	5.0612035	C	-4.2037164	3.3196452	-1.3079954
C	4.3276013	-1.1895560	3.2140225	H	-4.7569030	4.2724301	-1.3536911
C	2.2021744	5.7284590	2.3052455	H	-4.9324058	2.5020953	-1.4395294
C	1.9374207	3.7917763	4.6389280	C	2.4751177	0.0053367	-5.0437180
C	3.0636269	0.6899674	0.1267592	C	3.1576560	1.2331898	-4.9216705
C	3.4948776	3.5806442	-0.5362988	C	5.2210273	0.0130537	-4.4203712
C	4.7704673	2.4494881	1.9868393	C	4.5222720	1.2147514	-4.6070797
C	-1.9588399	5.2065255	-0.8423089	C	4.3121820	3.2305131	-1.2320304
C	-1.5532480	3.7553138	-2.7366605	C	3.1454148	-1.2193894	-4.8454749
C	0.2234136	5.4421273	-2.0927898	C	4.5138255	-1.1911365	-4.5431091
H	-0.7040965	5.1549098	3.6428564	C	3.1710980	1.2426242	4.9130152
H	-1.0175041	3.4784991	3.1540322	C	3.0814895	-1.2093070	4.8929379
N	-0.6997322	3.3448405	-3.7969003	C	4.4498525	-1.2308081	4.5922353
N	-2.6971805	-0.9589496	4.1854316	C	2.4487556	0.0408254	5.0553408
H	-0.4827610	-6.6608991	-2.8851708	C	5.1966411	-0.0523851	4.4484412
H	-1.7879180	-6.1309073	-3.9705118	C	4.5364338	1.1741911	4.6069827
H	-1.8425771	-5.7193523	-2.2384145	C	-4.2780172	-3.2529007	-1.3104803
H	1.3462500	-3.6126247	-5.3228754	C	4.2188065	-3.2874029	1.3307753
H	0.3837164	-5.0349013	-5.7572473	C	4.4190985	-3.2021603	-1.1712521
H	1.7467846	-5.2007171	-4.6247402	H	-2.9413525	-5.3208281	-0.0326917
H	0.4837071	-3.1499883	1.1369428	H	2.9641898	-5.3015963	-0.1113260
H	1.4219774	-4.6016714	1.5713488	H	1.8723457	-4.2496120	-1.0428278
H	-0.1838122	-4.7650762	0.8324127	C	4.2813255	3.2728204	1.2802281
H	1.1194858	-6.7114812	-1.1588887	C	-4.4516627	3.1651889	1.1866930
H	2.7163731	-6.3961618	-0.4488451	H	2.9493646	5.3231179	-0.0300588
H	2.4637683	-6.1956725	-2.1984226	H	-2.9924342	5.3021180	0.2178160
C	-4.7210493	-1.8059369	3.4078924	H	-1.9080771	4.2294765	1.1356231
H	-3.2659846	-5.0313519	0.3965945	N	1.0859468	0.1110122	5.4569981
H	-4.1245016	-4.5351186	1.8715949	C	-0.7711868	0.2383977	6.8467855
H	-2.4907528	-3.9269266	1.5680547	H	-1.5280125	-2.5610860	4.3496763
H	-3.6674154	0.9862754	1.3768731	H	-1.9670788	-2.6683694	6.0607786
H	-5.3508941	0.6830426	1.8449668	H	-3.0221959	-3.4209697	4.8371453
H	-5.0073917	1.4921692	0.2986577	H	-6.9719718	-0.9707346	3.5203025
H	-4.7687296	-1.3947413	-3.7873729	H	-7.2946249	-0.0880941	5.0224966
H	-6.3826836	-1.9016156	-3.2620638	H	-6.9914416	0.8118361	3.5260386
H	-5.1190472	-3.1197883	-3.5472140	H	-3.0150614	3.3074685	4.4990395
H	-0.8389241	-1.0887477	-6.9863451	H	-2.1612945	2.7659479	5.9571380
H	-0.8958832	0.6735708	-7.2347780	H	-1.4709427	2.4176596	4.3553849
H	-1.1332838	0.0117858	-5.6087524	N	1.1148359	0.0222264	-5.4577088
H	2.7751166	2.3266525	-3.4740955	H	-1.6269672	-2.5851589	-4.3940093
H	3.2522289	3.2315685	-4.9231032	H	-2.1361861	-2.7050036	-6.0848660
H	4.4038096	2.1062562	-4.1765919	H	-3.1827660	-3.3678194	-4.8065223
C	0.3988400	3.3225599	-5.8513292	H	-2.8432733	3.3725700	-4.6822034
H	5.0493036	-2.0408758	-6.4433587	H	-1.8467836	2.6644848	-5.9726021
H	4.2957464	-1.9112460	-8.0431148	H	-1.3805505	2.4193536	-4.2779072
H	3.6397255	-3.0507248	-6.8573101	C	-0.7348787	0.0357669	-6.8624271
C	-0.6645166	-2.8843991	4.9381872	H	-7.0149293	-0.7107420	-3.6062311
C	0.3237614	-1.0438799	6.3646599	H	-7.2614163	0.2592637	-5.0688682
C	-2.6636516	1.7515730	5.0273434	H	-6.9099874	1.0673703	-3.5320094
C	0.3775498	0.2781580	6.8278383	H	-3.4956588	3.2909071	-2.1505707
H	-0.5787070	2.2125136	6.7314669	C	2.4059299	2.5256876	-5.0764498
H	4.6432492	-0.5861282	2.3614247	C	6.6948685	0.0165875	-4.1061091
C	3.5333010	-2.3246731	3.0194987	H	5.0507454	2.1650427	-4.4909373
C	4.7140741	-0.8346772	4.5109908	H	3.7019762	3.1482674	-2.1453462
H	3.3019207	5.6792785	2.3257381	H	4.8818631	4.1731503	-1.2841648
H	1.8912267	6.5473632	2.9737144	H	5.0384218	2.4000734	-1.2224915
H	1.9043888	5.9968436	1.2795254	C	2.3891973	-2.5189115	-4.9016357
H	1.3677057	2.9719129	5.1089831	H	5.0351386	-2.1369895	-4.3716599
H	1.7616961	4.6897490	5.2523556	C	2.4605413	2.5619674	5.0379920
H	3.0084765	3.5436761	4.7091263	C	2.2832515	-2.4809002	4.9770754
H	2.7710884	-0.1174905	0.8166106	H	4.9413153	-2.1966211	4.4460349
H	4.0282985	0.4038155	-0.3238963	C	6.6712143	-0.1046198	4.1421000
H	2.3098251	0.7281101	-0.6798897	H	5.0952325	2.1046475	4.4738688
H	2.6652096	3.5000621	-1.2558000	H	4.7696188	-4.2408191	1.3898022

H	4.4238977	3.3188003	-1.0682420		H	4.9525062	-2.4695266	1.4281826
H	3.5682713	4.6314756	-0.2192352		H	-5.0069184	-2.4253163	-1.3333544
H	4.9785087	3.4738591	2.3338785		H	-4.8424020	-4.1988761	-1.3614527
H	5.6523713	2.1053255	1.4226102		H	-3.6448969	-3.1818567	-2.2085479
H	4.6772487	1.8201119	2.8861147		H	3.5271111	-3.2358818	2.1857448
C	-3.2049226	4.6057104	-0.6162098		H	4.9945368	-4.1423282	-1.1932158
H	-1.6186971	6.0040556	-0.1749099		H	5.1367416	-2.3672282	-1.1063207
C	-2.8168605	3.1549362	-2.5553438		H	3.8703426	-3.1139784	-2.1216819
H	0.5296484	6.0063166	-1.2020271		H	5.0101479	2.4456149	1.3149564
H	0.2137663	6.1435257	-2.9433124		H	4.8455068	4.2195198	1.3176873
H	0.9906788	4.6862973	-2.3087081		H	3.6480758	3.2142688	2.1791328
C	-0.7490031	4.0067934	-5.0979827		H	-5.0369637	4.0990281	1.2207448
C	-3.8726833	-1.6707800	4.6793168		H	-5.1595681	2.3252270	1.0876221
H	-5.2331522	-2.7779221	3.3433760		H	-3.9206990	3.0592485	2.1454509
H	-5.4913975	-1.0126292	3.3485061		C	0.7319930	-0.0550840	6.8634258
H	0.1627375	3.1444973	-6.9113339		H	-0.9774109	1.2930957	7.1151297
H	1.3259143	3.9264734	-5.8053190		H	-1.3377662	-0.4042957	7.5372528
H	-0.6231969	-2.8588011	3.8368188		C	0.7660270	-0.2664109	-6.8457731
H	-1.5702579	-3.4420366	5.2205743		H	-0.9375776	1.0623955	-7.2267206
H	0.2028070	-3.4438271	5.3104771		H	-1.3017072	-0.6642859	-7.4949736
H	1.0923756	-1.7511456	6.6832687		H	1.5549242	2.5484945	-4.3764105
H	-2.4313722	2.7734524	5.3538514		H	1.9892781	2.6321034	-6.0898493
H	-3.6687333	1.4937902	5.3974383		H	3.0557352	3.3880121	-4.8781282
H	-2.7109818	1.7314754	3.9276368		H	7.2947570	0.0204279	-5.0305995
C	1.4609645	0.7226399	7.7772718		H	6.9854625	-0.8746558	-3.5322842
H	3.2113462	-2.6028009	2.0147649		H	6.9806043	0.9079217	-3.5296637
C	3.1463497	-3.1049304	4.1116602		H	2.9831316	-3.3372510	-4.4736968
C	4.3253227	-1.6216942	5.5981199		H	2.1339922	-2.8000146	-5.9359986
H	5.3251657	0.0558625	4.6729215		H	1.4477922	-2.4315353	-4.3368646
C	-3.6153902	3.5917958	-1.4914543		H	1.5935409	2.5882445	4.3590524
C	-4.0809718	5.0522124	0.5255577		H	2.0743792	2.7189138	6.0573354
C	-3.2787521	2.0492199	-3.4610847		H	3.1304212	3.3967761	4.7937355
H	-0.6046437	5.0935370	-5.0053843		H	2.8954589	-3.3492564	4.7012110
H	-1.7223630	3.8341932	-5.5978278		H	1.8908786	-2.6530536	5.9913799
H	-4.3832289	-1.1027129	5.4716458		H	1.4174199	-2.4208931	4.2968899
H	-3.6051295	-2.6627058	5.0919829		H	6.9995420	0.7891900	3.5931779
H	1.1243240	0.6481039	8.8239969		H	7.2645756	-0.1549190	5.0693950
H	1.7454979	1.7696468	7.5988131		H	6.9263826	-0.9913734	3.5446524
H	2.3610744	0.0996177	7.6755075		H	0.9393931	-1.0841310	7.2178698
C	3.5497022	-2.7770265	5.4149822		H	1.2932879	0.6420311	7.5039811
H	2.5218454	-3.9859591	3.9456895		H	0.9658103	-1.3243413	-7.1062785
H	4.6387522	-1.3420907	6.6075362		H	1.3353613	0.3672984	-7.5424122
H	-4.5916210	3.1226466	-1.3428016					
H	-3.4871532	5.2594670	1.4279727					
H	-4.8314108	4.2901240	0.7775729					
H	-4.6211742	5.9783333	0.2718597					
H	-3.2454124	2.3472879	-4.5200543					
H	-4.3065829	1.7464939	-3.2226730					
H	-2.6055387	1.1806752	-3.3489422					
C	3.1930230	-3.6597501	6.5822926					
H	3.9721296	-4.4216016	6.7452699					
H	2.2482894	-4.1953911	6.4134514					
H	3.1025717	-3.0852292	7.5152783					

Table 4. Cartesian coordinates, in Å, of [K@18-crown-6]⁺ (left) and 18-crown-6 (right) optimized at DFT level. For details see text.

43				42			
[K@18-crown-6] ⁺ ; Energy=-1521.891843 a.u.				18-crown6; Energy=-922.249525 a.u.			
C	-3.5844102	0.6960594	0.2928269	C	-3.5650519	0.6974641	0.2923633
C	-3.5844102	-0.6960594	-0.2928269	C	-3.5650519	-0.6974641	-0.2923633
O	-2.4428150	1.4103599	-0.1900839	O	-2.5003276	1.4435648	-0.2709801
O	-2.4428150	-1.4103599	0.1900839	O	-2.5003276	-1.4435648	0.2709801
C	-2.3950102	2.7561606	0.2928269	C	-2.3865476	2.7386935	0.2923633
C	-2.3950102	-2.7561606	-0.2928269	C	-2.3865476	-2.7386935	-0.2923633
C	-1.1894000	3.4522200	-0.2928269	C	-1.1785044	3.4361576	-0.2923633
C	-1.1894000	-3.4522200	0.2928269	C	-1.1785044	-3.4361576	0.2923633
O	0.0000000	2.8207198	0.1900839	O	0.0000000	2.8871296	0.2709801
O	0.0000000	-2.8207198	-0.1900839	O	0.0000000	-2.8871296	-0.2709801
C	1.1894000	3.4522200	-0.2928269	C	1.1785044	3.4361576	-0.2923633
C	1.1894000	-3.4522200	0.2928269	C	1.1785044	-3.4361576	0.2923633
C	2.3950102	2.7561606	0.2928269	C	2.3865476	2.7386935	0.2923633
C	2.3950102	-2.7561606	-0.2928269	C	2.3865476	-2.7386935	-0.2923633
O	2.4428150	1.4103599	-0.1900839	O	2.5003276	1.4435648	-0.2709801
O	2.4428150	-1.4103599	0.1900839	O	2.5003276	-1.4435648	0.2709801
C	3.5844102	0.6960594	0.2928269	C	3.5650519	0.6974641	0.2923633
C	3.5844102	-0.6960594	-0.2928269	C	3.5650519	-0.6974641	-0.2923633
H	-4.5162172	1.2101771	-0.0091122	H	-4.5408824	1.1816500	0.0734189
H	-3.5637801	0.6446437	1.3983170	H	-3.4591487	0.6325475	1.3940496
H	-4.5162172	-1.2101771	0.0091122	H	-4.5408824	-1.1816500	-0.0734189
H	-3.5637801	-0.6446437	-1.3983170	H	-3.4591487	-0.6325475	-1.3940496
H	-3.3061527	3.3060703	-0.0091122	H	-3.2937801	3.3416945	0.0734189
H	-2.3401678	2.7640023	1.3983170	H	-2.2773766	2.6794369	1.3940496
H	-3.3061527	-3.3060703	0.0091122	H	-3.2937801	-3.3416945	-0.0734189
H	-2.3401678	-2.7640023	-1.3983170	H	-2.2773766	-2.6794369	-1.3940496
H	-1.2236123	3.4086459	-1.3983170	H	-1.1817721	3.3119844	-1.3940496
H	-1.2100645	4.5162474	0.0091122	H	-1.2471023	4.5233445	-0.0734189
H	-1.2236123	-3.4086459	1.3983170	H	-1.1817721	-3.3119844	1.3940496
H	-1.2100645	-4.5162474	-0.0091122	H	-1.2471023	-4.5233445	0.0734189
H	1.2236123	3.4086459	-1.3983170	H	1.1817721	3.3119844	-1.3940496
H	1.2100645	4.5162474	0.0091122	H	1.2471023	4.5233445	-0.0734189
H	1.2236123	-3.4086459	1.3983170	H	1.1817721	-3.3119844	1.3940496
H	1.2100645	-4.5162474	-0.0091122	H	1.2471023	-4.5233445	0.0734189
H	3.3061527	3.3060703	-0.0091122	H	3.2937801	3.3416945	0.0734189
H	2.3401678	2.7640023	1.3983170	H	2.2773766	2.6794369	1.3940496
H	3.3061527	-3.3060703	0.0091122	H	3.2937801	-3.3416945	-0.0734189
H	2.3401678	-2.7640023	-1.3983170	H	2.2773766	-2.6794369	-1.3940496
H	4.5162172	1.2101771	-0.0091122	H	4.5408824	1.1816500	0.0734189
H	3.5637801	0.6446437	1.3983170	H	3.4591487	0.6325475	1.3940496
H	4.5162172	-1.2101771	0.0091122	H	4.5408824	-1.1816500	-0.0734189
H	3.5637801	-0.6446437	-1.3983170	H	3.4591487	-0.6325475	-1.3940496
K	0.0000000	-0.0000000	0.0000000				

References

- [1] P. Horeglad, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1171–1173.
- [2] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2075–2077.
- [3] O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7620–7623.
- [4] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [6] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- [7] TURBOMOLE V7.3 2018, a Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; Available from <http://www.turbomole.com>.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [9] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [10] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [11] K. Reiter, F. Mack, F. Weigend, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, 14, 191–197.

Low valent group 14 phosphinidenide complexes [[{SIDipp}P]₂M] exhibit P-M pπ-pπ interaction (M = Ge, Sn, Pb)

Markus Balmer und Carsten von Hnisch

Um die Bildung der niedervalenten Gruppe 14 –at Komplexe zu unterbinden wurde ein neuer Präkursor [(SIDipp)PK], durch Deprotonierung des literaturbekannten „parent“ Phosphinidens [(SIDipp)PH] mit der metallorganischen Base Benzylkalium, dargestellt. Bei [(SIDipp)PK] handelt es sich um einen in aromatischen/aliphatischen Lösungsmittel unlöslichen orange/roten Feststoff, welcher mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden konnte.

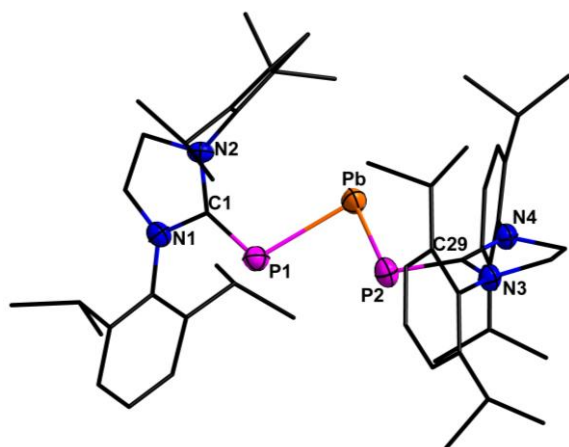


Abbildung 11: Molekülstruktur von [(SIDipp)₂M] im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt.

Durch anschließende Reaktionen mit den, durch SImes komplexierten, Tetrel(II)-dihalogeniden MX₂ (M = Ge, Sn, Pb; X = Cl, Br) wurden die homoleptischen Diphosphinidenid-Tetrylene [(SIDipp)₂M] (M = Ge, Sn, Pb) dargestellt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um intensiv violett farbige Substanzen, welche mittels ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-, IR-Spektroskopie, sowie durch Einkristallstruktur- und Elementaranalyse charakterisiert wurden. Dabei zeigte sich, dass diese Verbindungen auffällige Tieffeld-*shifts* im ³¹P-NMR-Spektrum aufweisen. Dies spricht für einen Mehrfachbindungscharakter der P-M

Bindung, da die Entschirmung der Phosphorkerne nur durch die Verschiebung von Elektronendichte zum Tetrelatom erklärt werden kann. Dieser Verdacht wurde durch die kurzen P-M Abstände im Festkörper untermauert. Schließlich wurde durch quantenchemische Berechnungen gezeigt, dass diese Verbindungen tatsächlich einen P-M Mehrfachbindungsanteil zeigen, welcher mit zunehmender Ordnungszahl des Tetrels abnimmt. Das HOMO bildet in allen Verbindungen das freie Elektronenpaar am Tetrelatom, wohingegen das HOMO-2 vor allem die π-Elektronendichte zwischen Tetrel- und Phosphoratom darstellt. Eine solche Mehrfachbindung zwischen Blei und Phosphor ist bisher nicht in der Literatur beschrieben.

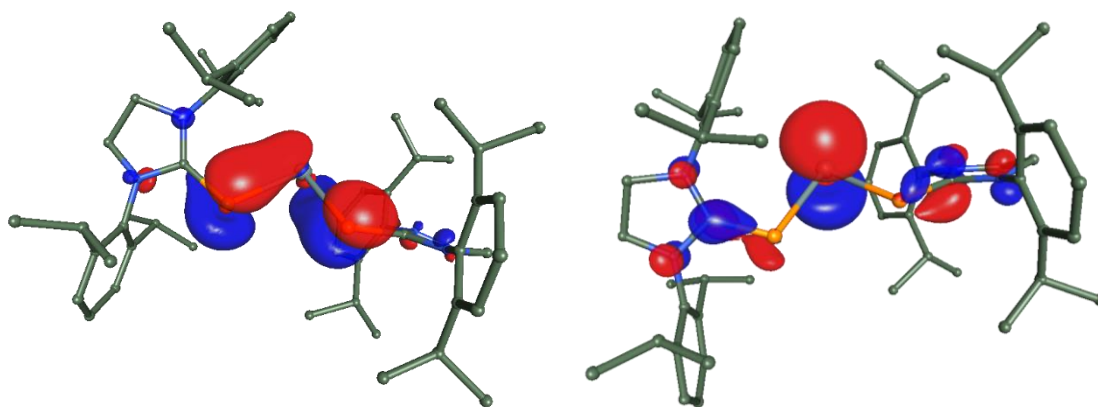


Abbildung 12: HOMO-2 (links) und LUMO (rechts) von $[(\text{SIDippP})_2\text{Sn}]$.

Des Weiteren wurden die einfach phosphinidenid-substituierten Tetrelverbindungen $[(\text{SIDippP})\text{MX}]_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) dargestellt, welche sowohl im Festkörper als auch in Lösung als Dimer vorliegen. Dies zeigt dass die zweifache Substitution mit Phosphinidenid-Liganden zur Ausbildung des Mehrfachbindungscharakters der P-M Bindung notwendig ist, während die einfach substituierten Verbindungen den Elektronenmangel am Tetrelatom durch Dimerisierung ausgleichen.

Beschreibung der eigenen Anteile:

Jegliche im Rahmen dieser Veröffentlichung vorgestellten synthetischen Arbeiten wurden von mir durchgeführt. Die ^{31}P -, ^{13}C -NMR Spektren, sowie teilweise die ^1H -NMR Spektren wurden von der Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen und anschließend von mir ausgewertet und interpretiert. Die Aufnahme der Datensätze für die Einkristallstrukturanalyse wurde von der Serviceabteilung für Einkristallstrukturanalyse übernommen, wohingegen deren Lösung und Verfeinerung von mir durchgeführt wurde, ebenso die quantenchemischen Rechnungen. Die Elementaranalysen wurden von der Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Elementaranalytik übernommen.

Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit von mir mit Prof. Dr. Carsten von Hänisch erstellt.

Low valent group 14 phosphinidenide complexes $[(\text{SIDipp})\text{P}]_2\text{M}$ exhibit P-M π - π interaction (M = Ge, Sn, Pb)

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

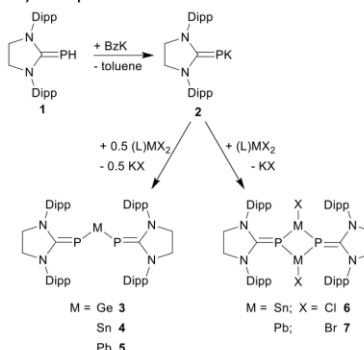
Markus Balmer and Carsten von Hänisch*

DOI: 10.1039/x0xx00000x

Herein we present the synthesis of novel low valent group 14 phosphinidenide complexes $[(\text{SIDipp})\text{P}]_2\text{M}$ exhibiting P-M π - π interaction (M = Ge, Sn, Pb), which were investigated by means of structural, spectroscopic and quantumchemical methods. Furthermore, the monosubstituted compounds $[(\text{SIDippP})\text{MX}]_2$ (M = Sn, X = Cl; M = Pb, X = Br) are presented, which show dimeric structures instead of multiple bond interaction.

In 2010 the group of Robinson reported the synthesis of the first “parent” phosphinidene, stabilized by complexation of the PH moiety with a *N*-heterocyclic carbene (NHC).¹ Since that time, the synthesis of phosphinidenes and the subsequent investigation of their characteristics were a popular research area, evinced by a huge number of publications and review articles.^{2,3,12–18,4–11} Especially main group moieties substituted with NHC- or rather cAAC-stabilized phosphinidenide ligands (cyclic (alkyl)(amino)carbene) are in the spotlight of recent researches, but also several examples of transition metal phosphinidenide complexes like $(\text{IDipp})\text{PML}_n$ ($\text{ML}_n = \eta^5\text{-cp}^*\text{RuCl}$, $\eta^5\text{-cp}^*\text{IrCl}$, $\eta^6\text{-paracymene-RuCl}$, and $\eta^6\text{-paracymene-OsCl}$) $[\text{IDipp} = 1,3\text{-bis}(2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imidazolin-2-ylidene}]$ are known.^{7,19} In our recent work we focussed on the synthesis of solely phosphinidenide substituted group 14 (Ge, Sn, Pb) compounds in the oxidation state +II.² The group of Roesky was able to synthesize a cAAC stabilized silylene with two terminal phosphinidenide ligands.¹⁴ Until today no compound of the heavier group 14 elements with terminal phosphinidenide ligands is known. Only a few oligomeric compounds with bridging phosphandiid ligands like the dimeric species $[\text{M}(\mu\text{-P}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2\})_2]_2$ ²⁰ (with M = Ge, Sn, Pb), the hexameric $[\text{Ge}(\mu\text{-PSiPr}_3)]_6$ ²¹ or the tetrameric $[\text{Sn}(\mu\text{-PSi}t\text{Bu}_3)]_4$ ²² as well as other cage like compounds are reported. As far as we know no compound of the type $\text{M}(\text{PR})_2$ (M = Ge(+2), Sn(+2),

Pb(+2)) is reported in literature. Only some rare representatives of the type $\text{M}(\text{PR}_2)_2$, like $[(\text{Tripp})(t\text{Bu})(\text{F})\text{Si}](i\text{Pr}_3\text{Si})\text{P}]_2\text{M}$ (M = Sn, Pb; Tripp = 2,4,6-tri-*iso*-propylphenyl)²³ are known, which were the first crystallographic characterized diphosphanyl substituted tetraenes.²³ In contrast to these compounds the group of Izod was able to isolate $[(\text{Dipp})_2\text{P}]_2\text{E}$ and $[(\text{Tripp})_2\text{P}]_2\text{E}$ (E = Ge, Sn; Dipp = 2,6-di-*iso*-propylphenyl), which show a significant π - π interaction apparent by a deep colour of these compounds.^{24,25} These compounds show one nearly planar as well as one pyramidal surrounded phosphorus atom, which indicates that only one π - π interaction is present. Compounds with less sterically demanding substituents tend to dimerize in solution or solid state.²⁶ Also the group of Flock examined the effects that stabilizing diphosphastannylenes by means of theoretical as well as experimental investigations, leading to the presumption that the formation of a Sn=P double bond is less important regarding molecular stabilization, as they come to the conclusion that sterical shielding is the important driving force for the planarization of the phosphorus atom.²⁷ In our previous work we were able to show the possibility of the synthesis of main group phosphinidenide compounds via salt elimination reaction, using the deprotonated compound (SIMes)PK (SIMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazole-2-ylidene) as a precursor.^{2–5}



Scheme 1. Synthesis of compounds 2-7.

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany. E-mail: haenisch@staff.uni-marburg.de; Tel: +49-6421-28-25612
Electronic Supplementary Information (ESI) available: CCDC 191974–191978. For experimental procedures and analytical data See DOI: 10.1039/x0xx00000x.

However, reactions between (SiMes)PK and (SiMes)MX₂ (M = Ge, Sn, Pb; X = Cl or Br) yielded not the expected NHC stabilized phosphinidenide substituted tetrylenes. Instead, the group 14-ate complexes K[(SiMesP)₃M] (M=Ge, Sn, Pb) were formed.² To avoid the formation of these -ate complexes we used a new precursor with a sterical more demanding NHC-Ligand. The deprotonation of (SIDipp)PH (**1**) (SIDipp = 1,3-bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolidine-2-ylidene) with the strong base benzyl potassium under rigorous exclusion of air and moisture, as well as solvents containing heteroatoms (e.g. pyridine, THF and other ethers like diethylether), yielded (SIDipp)PK (**2**) as a red-orange powder. As expected, the solid is completely insoluble in aliphatic or aromatic solvents (e.g. benzene, toluene or pentane) and instable in the presence of solvents containing heteroatoms (e.g. amines or ethers), thus the possibilities of characterisation are rather limited. The IR spectra clearly shows that the powder is not benzyl potassium and the absence of a PH-stretching mode (for (SIDipp)PH observed at $\tilde{\nu}$ = 2300.3 cm⁻¹) leads to the presumption that the product is the desired compound, which was confirmed with elemental analysis.

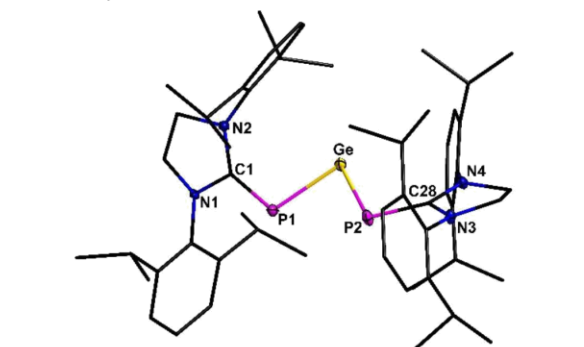


Figure 1. Molecular structure of **3**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **3** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as wires and sticks for better visibility. For selected bond lengths and angles see supporting information.

All three compounds crystallize isotypic in the monoclinic space group *P*2₁/*c* with one molecule of pentane in the asymmetric unit. All compounds were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, ³¹P NMR, IR spectroscopy and elemental analysis. It is worth mentioning that compound **4**, but especially compound **5**, are sensitive towards light, particularly in solution, shown by a colour change from deep purple towards pale yellow associated with precipitation of the respective metallic powder. The ³¹P NMR spectrum **3** shows a singlet at 142.2 ppm, which is a

dramatic lowfield shift compared to other Germanium substituted phosphinidenides (K[(SiMesP)₃Ge] -11.4 ppm;² (IDipp)PGePh₃-145.1 ppm;¹⁸ (SIDipp)PGePh₃-114.7 ppm¹⁸). This indicates that the phosphorus atom has less electron density, which can be explained with ππ-ππ interaction. This presumption is supported due to the fact this kind of downfield shift in ³¹P NMR spectra was already observed for planar coordinated phosphorus atoms with Ge=P multiple bonds (e.g. Mes₂GePAr', 175.4 ppm, Ar' = 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl).²⁸ Another indication of a ππ-ππ interaction is the intensive colour of the compounds. In contrast to the compounds [(Dipp)₂P]₂E and [(Tripp)₂P]₂E (E = Ge, Sn) of Izod and co-workers only one signal and no line broadening is observed in the NMR spectra, indicating that the phosphorus atoms are chemically and magnetically equivalent and both are involved in the π-π interaction.^{24,29} The NCN showing a pseudo triplet splitting in the ¹³C NMR spectrum.

In the solid state compound **3** shows a V-shaped geometry of the GeP₂ moiety. Comparison of the P-Ge-P angle of **3** (87.4(1)°) with the respective ones in [(Dipp)₂P]₂Ge (107.40(4)°) and [(Tripp)₂P]₂Ge (103.98(8)°) a remarkable sharper angle is observed in **3**, which can be assigned to the greater distance between the sterical demanding substituents in **3**.^{24,25} The Ge-P distance in **3** (229.6(1)-230.2(5) pm) is in between the short and the long one in [(Dipp)₂P]₂Ge (223.1(2) and 236.7(2) pm) or [(Tripp)₂P]₂Ge (223.37(11) and 238.23(12) pm).^{24,25} This is reasonable since germanium is probably part of two ππ-ππ interactions in **3**. However, the Ge-P distance in **3** is in good accordance with the one found in (IDipp)PGePh₃ (228.37(4) pm) or [(Me₃Si)₂PGe(Tripp)] (229.1(4) pm).^{18,30} Comparison of the C-P bond length (177.0(2) – 177.3(2) pm) with other literature known compounds shows only minor differences (e.g. (IDipp)PGePh₃ 177.48(16) pm).¹⁸ The average angle of the N-C-N plane (N1-C1-N2 and N3-C28-N4) towards the P1-Ge-P2 plane is 33.0°, showing a slight twist through the whole molecule. However this slight twist does not disable a π-interaction across the C-P-Ge-P-C moiety (see figure S23). Furthermore this compound show many similarities with the compound [(IDippCH)₂Ge], which was published by Rivard and coworkers in 2017.³¹ This is a vivid example for the diagonal relationship between phosphorus and carbon.

Compound **4** shows a downfield shift in the ³¹P NMR spectrum (121.4 ppm with ¹¹⁹Sn satellites ¹J_{119Sn-P} = 1334 Hz) as observed for compound **3**. The signal for the NCN in the ¹³C NMR spectrum shows the same splitting as compound **3**. The chemical shift (192.3 ppm in **4** and 191.3 ppm in **3**) is quite usual for group 14 substituted phosphinidenides ((SIDipp)PGePh₃ 192.5 ppm;¹⁸ (SIDipp)PSnPh₃ 193.1 ppm;¹⁸ (SiMes)PSnMe₂Cl 189.1 ppm⁵). The ¹³C NMR spectrum of **4** suggests that the exchange of the tetrel atom has only little impact on the carbene carbon atom (NCN), which is confirmed by the structural data gathered from molecular structure in solid state. There is nearly no difference in the C-P bond length (176.5(4) – 176.8(6) pm in **4**) compared to **3**. Also, the P-M-P angle in **4** (85.8(1)°) is only a little bit sharper than in **3**, but again much sharper than in other literature known compounds (e.g.

[(Dipp)₂P]₂Sn 106.20(3)[°];²⁴ [(Tripp)(tBu)(F)Si}(iPr₃Si)P]₂Sn 98.78(4)[°]²³) but in good accordance to [(Tripp)₂P]₂Sn (90.50(3)[°]).²⁴ The Sn-P bond lengths in **4** (249.2(2) – 249.9(2) pm) is between the Sn-P distance (244.58(8) pm) showing a ππ-ππ interaction in [(Dipp)₂P]₂Sn and the one (257.57(7) pm) which is only single bonded.²⁴ The Sn-P distance is also significant shorter than in other compounds without any multiple bond character (e.g. [(Tripp)₂P]₂Sn 256.84(9)–258.24(8) pm;²⁴ [(Tripp)(tBu)(F)Si}(iPr₃Si)P]₂Sn 256.7(1) pm²³).

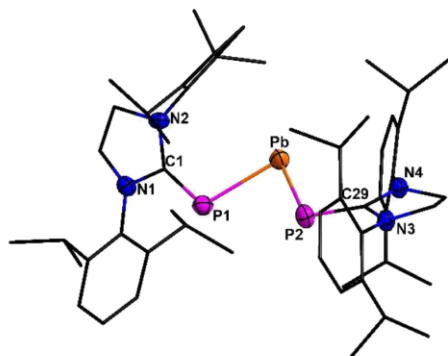


Figure 2. Molecular structure of **5**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **5** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as wires and sticks for better visibility. For selected bond lengths and angles see supporting information.

Following the synthetic procedure for the germanium as well as the tin derivative, the synthesis of the lead compound (**5**) was successful. In comparison with the analytical data obtained for **3** and **4** compound **5** meet all expectations. In ³¹P NMR spectrum of **5** displays a peak at 118.2 ppm (¹J_{Pb-P} = 1673 Hz) which is once again lowfield shifted in comparison to K[(SiMesP)₃Pb], indicating multiple bond character between the phosphorous and the lead atom.² Once again, no magnetic difference of the phosphorous atoms is ascertainable in ³¹P NMR spectra and the phosphorus bounded carbon atom (NCN) shows a pseudo triplet splitting. As far as we know compound **5** is the second known representative of solely twofold phosphorous substituted plumbynes and the first one to exhibit ππ-ππ interaction. The other known is [(Tripp)(tBu)(F)Si}(iPr₃Si)P]₂Pb, which was synthesized by *Driess, Janoschek* and co-workers in 1995.³² Since then, to the best of our knowledge no compound of this type has been published. Compound **5** exhibits notably shorter P-Pb distances (258.0(3) – 258.2(3) pm) than found in [(Tripp)(tBu)(F)Si}(iPr₃Si)P]₂Pb (265.4(4) pm), which clearly provides the assumption of a higher bond order. Other literature known compounds containing threefold exclusively phosphorus coordinated lead atoms show even longer P-Pb distances ([K(SiMesP)₃Pb]: 274.5(19) – 278.3(18) pm;² [PbPR]₄ with R = Si(tBu)₂Ph: 271.1(4) – 274.6(4) pm;³³ for R = Si(SiMe₃): 271.5(1) – 274.1(1) pm³⁴ or [Pb(μ-PtBu₂)PtBu₂]: 278.1(4) – 281.2(3) pm³⁵). The C-P distances (174.3(10) – 175.4(10) pm) found in **5** are slightly shorter in comparison with the previously mentioned. The P-Pb-P angle (84.6(1)[°]) is slightly

sharper than in **3** or **4** and but significantly sharper than in [(Tripp)(tBu)(F)Si}(iPr₃Si)P]₂Pb (97.88(4)[°]), which is assigned to the sterical strain exerted by the large substituents.

Table 1. Analytical data on compound **3-5** (M = Ge, Sn, Pb)

	3	4	5
d(C-P) /pm	177.0(2) – 177.3(2)	176.5(4) – 176.8(5)	174.3(10) – 175.4(10)
d(P-M) /pm	229.6(1) – 230.2(1)	249.2(2) – 249.9(2)	258.0(3) – 258.2(3)
∠(C-P-M) /°	104.8(1) – 105.7(1)	104.1(2) – 105.8(2)	103.3(4) – 105.6(3)
∠(P-M-P) /°	87.4(1)	85.8(3)	84.6(1)
³¹P δ /ppm	145.2	121.4	118.2
¹J_{M-P} /Hz	-	1334	1673
¹³C δ /ppm C_{NHC}	191.3	192.3	186.3
First absorption maxima UV-Vis /nm	542.5	554.0	569.0

To verify the presumption of ππ-ππ interactions between the tetrel atom and both phosphorus atoms quantum chemical calculations were performed at the BP86/def2-TZVP level of theory with the TURBOMOLE software suite.^{36–41} As expected the WBI for the P-M bonds is greater than 1 for both bonds in all three compounds, especially for compound **3** the difference towards one is significant (see table 2). This is a clear prove for the multiple bond character. The WBI for the P-M bonds decreases with rising atomic number. In the same manner the WBI for the C-P bonds rises, indicating that these π-bonds (C=P vs. P=M) are contrary effects. The effect on the C-P bond is observable in the slight shortening of d(C-P) going from **3** to **5**. In all three compounds the HOMO is represented particularly by the lone pairs at the tetrel atoms. Furthermore, there is some electron density at the phosphorous atoms (see SI for depiction of the molecular orbitals).

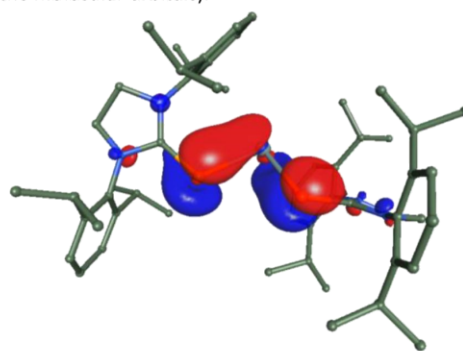


Figure 3. HOMO -2 (left) of compound **4** with an orbital threshold of 0.045 a.u.

The HOMO-1 consists of the π-C-P bond. The HOMO-2 (see figure 4) is the π-bond between the vacant p-orbital located at the metal and the occupied p-orbital at the phosphorus atom. The electron density is also distorted towards the carbene

ligands. Furthermore, the electron density forming the π -bond has no mirror plane (through P-Sn-P). This is presumably justified by the twisting of the NHC-ligands towards each other. The corresponding π^* -orbital is the LUMO orbital (see supporting info). The HOMO-LUMO gap is in all cases remarkably smaller than in other literature known group 14 substituted phosphinidenes.⁵ The redshift observed in the UV-Vis spectra for **3-5** with rising atomic number is qualitative apparent due to shrinking HOMO-LUMO gaps.

Table 2. Computational data on compound **3-5** (M = Ge, Sn Pb)

	3	4	5
WBI (C-P)	1.36	1.4	1.42 - 1.44
WBI (P1-M)	1.23	1.14	1.09
WBI (P2-M)	1.23	1.13	1.10
HOMO-LUMO gap /eV	1.76	1.705	1.674

To investigate the necessity of two (SIDipp)P ligands for the formation of compounds showing $\pi\pi$ - $\pi\pi$ interaction, reactions of **2** with (SIMes)MX₂ (M = Ge, Sn, Pb; X = Cl or Br) in a 1:1 molar ratio were performed. In all cases mixtures of (SIDippP)₂M, [(SIDippP)MX]₂, (SIMes)MX₂, SIMes and KX were formed. It was possible to separate (SIDippP)₂M and SIMes (which are soluble in pentane) after changing the solvent to pentane and collection of the insoluble residue [(SIDippP)MX]₂, (SIMes)MX₂ and KX. After dissolving this residue in toluene and subsequent separation of the insoluble KX via centrifugation, the isolation of [(SIDippP)SnCl]₂ (**6**) and [(SIDippP)PbBr]₂ (**7**) was possible in moderate yields. However, the isolation of the germanium compound was not successful, since in this reaction the main products are (SIDippP)₂Ge and (SIMes)GeCl₂.

Compound **6** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with three molecules of toluene. In solid state the compound forms a dimer with a central bended P₂Sn₂ cycle (see figure 4).

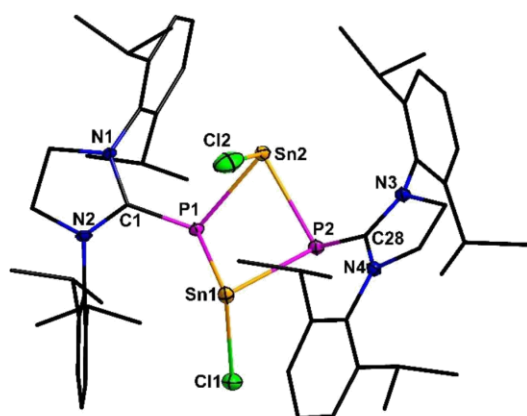


Figure 4. Molecular structure of **6**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **6** represent a 50% probability level, carbon atoms are

shown as *wires and sticks* for better visibility. For selected bond lengths and angles see supporting information.

The central P₂Sn₂ cycle shows a butterfly conformation. Both phosphorus atoms are pyramidal coordinated by the NHC ligand and two tin atoms (sum of angles at P1: 309.8° and P2: 303.6°). Every tin atom is still substituted with one chlorine ligand. The orientation of the ligands with respect to the central cycle is unusual, because two sterically demanding substituents and one chlorine ligand are situated at the same side of the ring, which leads to smaller P-Sn2-Cl2 angles (93.1(1)° and 91.8(1)°) in comparison to P-Sn1-Cl1 (96.6(1)° and 96.0(1)°). P₂Sn₂ rings are already known in literature, but usually the tin atom are in oxidation state Sn(+IV) (e.g. [Tripp₂SnPH]₂⁴² or [tBu₂SnPH]₂⁴³). With Sn(II) higher aggregates like heterocubanes were formed (e.g. [Sn(μ-PSitBu₃)]₄²², [Sn(μ-PSitBu₂Ph)]₄³³ or [Sn(PSiPr₃)]₇²¹). The P-Sn bond lengths in **6** (259.6(1) – 266.3(2) pm) are in good accordance with literature known P-Sn(II) compounds, whereby however, P1-Sn2 is slightly shorter.²¹ Compound **6** was characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, ³¹P NMR, ¹¹⁹Sn NMR, IR spectroscopy and elemental analysis. In the ³¹P NMR spectrum compound **6** shows a singlet signal at -66.2 ppm (¹J_{Sn-P} ≈ 1000 Hz), which is quite a usual chemical shift for tin substituted phosphinidenes.² In the ¹H NMR spectrum two signals for the *isopropyl* substituents are observed, which results from an inhibited rotation along the P-C bond in solution. The ¹¹⁹Sn-NMR spectrum of **6** shows only one triplet signal at 235.8 ppm (¹J_{PSn} = 1027 Hz), showing that the tin atoms are equivalent on the NMR time scale and that compound **6** is a dimeric compound also in solution.

Table 3. Analytical data on compound **6,7** (M = Sn, Pb; X = Cl, Br)

	6	7
d(C-P) /pm	179.9(4) – 180.1(5)	179.6(3) – 179.8(3)
d(P-M) /pm	259.6(1) – 266.3(2)	268.9(1) – 276.8(1)
d(M-X) /pm	251.5(2) – 254.8(2)	280.0(1) – 285.0(1)
∠(C-P-M) /°	103.7(2) – 111.9(2)	99.4(1) – 119.3(1)
∠(P-M-P) /°	71.9(1) – 73.3(1)	73.6(1) – 75.4(1)
Σ∠M	258.2 - 264.5	262.0 – 262.2
Σ∠P	303.7 - 309.9	297.9 – 319.3
³¹ P δ /ppm	-66.2	-47.6
¹ J _{M-P} /Hz	997.8	1205.1

The reaction of **2** with (SIMes)PbBr₂ in a 1:1 molar ratio, yielded the heavier congener [(SIDippP)PbBr]₂ (**7**) (see figure 5). Compound **7** exhibits the same butterfly shaped central P₂Pb₂ cycle. Even the bromine and NHC ligands are arranged in the same manner, but the crystal structure of **7** is not isotype, due to the lack of solvent.

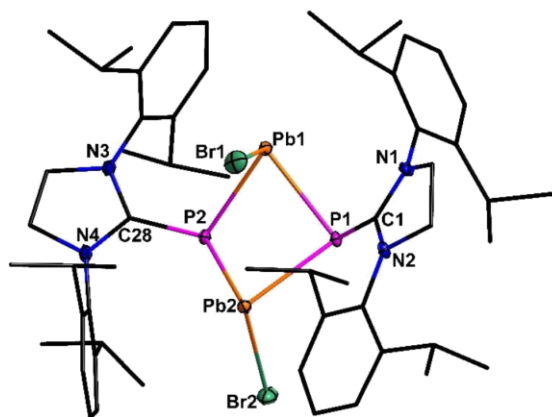


Figure 5. Molecular structure of **7**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **7** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as wires and sticks for better visibility. For selected bond lengths and angles see supporting information

The phosphorus atoms are again pyramidal surrounded by the NHC ligand and two lead atoms (sum of angles at P1: 297.9° and P2: 318.8°). The P-Pb distances (269.2(1) – 276.8(1) pm) are similar to literature known compounds (e.g. $[(\text{Pb}(\mu\text{-PtBu}_2)\text{PtBu}_2)_2]$ 278.1(4) – 281.2(3) pm;³⁵ $[\text{Pb}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 269.6(7) – 279.6(7) pm;⁴⁴ $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPPb}]_4$ 271.5(1) – 274.1(1) pm³³). Compounds that exhibit a comparable arrangement of ligands towards the central P_2Pb_2 cycle are the phosphanylhaloplumbylene $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PtBu})_2(\text{PbX})_2]$ with X = Cl, Br, Mes) described by Pietschnig. The C-P bondlengths found in **7** (179.8(3) – 179.6(3) pm) are in good accordance with them in **6** (180.1(5) – 179.9(4) pm). In the ^{31}P NMR spectrum compound **7** displays a singlet at -47.6 ppm ($J_{207\text{Pb-P}} = 1205$ Hz), which is in the expected region of chemical shifts for phosphinidenide substituted lead(II) compounds.² Compound **6** as well as **7** exhibit no $\pi\text{-}\pi$ interaction, which can be proven by quantum chemical calculations (WBI P-M for **6**: 0.71–0.73; **7**: 0.74) and analytical data (especially ^{31}P NMR spectroscopy data and P-M bond lengths).

Conclusions

Herein we present the novel twofold phosphinidenide substituted tetrylenes $(\text{SIDippP})_2\text{M}$ (M = Ge **3**, Sn **4**, Pb **5**) exhibiting unique $\pi\text{-}\pi$ interaction, which resembles with the stabilisation of the singlet state found in NHC ligands. As far as we know, compound **5** is the first example for this kind of interaction between phosphorous and lead atoms! For the lighter congener only very few examples are described in literature. The character of the multiple bond between the tetrel atom and the NHC stabilized phosphinidenide was shown by means of structural, spectroscopical and quantumchemical methods. Furthermore, we were able to show that the twofold coordination with phosphinidenides at the tetrel is necessary, since the monosubstituted compounds $[(\text{SIDippP})\text{MX}]_2$ (M = Sn, X = Cl; M = Pb, X=Br) tend to dimerise in solution as well as in the solid state and show no sign of $\pi\text{-}\pi$ interaction. Moreover,

these compounds show the influence of the NHC ligand, which appears to have a big influence on these compounds, since only the exchange of the ligand from SIMes towards SIDipp introduces the possibility to obtain these low valent compounds.

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support.

Conflicts of interest

“There are no conflicts to declare”.

Notes and references

- 1 Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer and G. H. Robinson, *Organometallics*, 2010, **29**, 4778–4780.
- 2 M. Balmer, F. Weigend and C. von Hänisch, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 4914–4919.
- 3 M. Balmer, H. Gottschling and C. von Hänisch, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 2659–2661.
- 4 O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend and C. von Hänisch, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 7620–7623.
- 5 M. Balmer and C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2018, **644**, 1143–1148.
- 6 A. Doddi, M. Peters and M. Tamm, *Chem. Rev.*, 2019, DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00791.
- 7 M. Peters, A. Doddi, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones and M. Tamm, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 10785–10793.
- 8 D. Bockfeld, A. Doddi, P. G. Jones and M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 3704–3713.
- 9 A. Beil, R. J. Gilliard and H. Grützmacher, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 2044–2052.
- 10 M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, H. Grützmacher, C. a. Faradji and P. G. Pringle, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 5999–6003.
- 11 L. Dostál, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **353**, 142–158.
- 12 K. Schwedtmann, G. Zanoni and J. J. Weigand, *Chem. Asian J.*, 2018, **13**, 1388–1405.
- 13 S. Kundu, S. Sinhababu, A. V. Luebben, T. Mondal, D. Koley, B. Dittrich and H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 151–154.
- 14 S. Kundu, S. Sinhababu, M. M. Siddiqui, A. V. Luebben, B. Dittrich, T. Yang, G. Frenking and H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 9409–9412.
- 15 A. M. Tondreau, Z. Benkö, J. R. Harmer and H. Grützmacher, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 1545–1554.
- 16 L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz and G. Bertrand, *Chem*, 2016, **1**, 147–153.
- 17 L. Liu, D. A. Ruiz, F. Dahcheh and G. Bertrand, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 12732–12735.
- 18 Z. Li, X. Chen, Y. Li, C. Su and H. Grützmacher, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 11343–11346.
- 19 A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones and M.

- Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 13568–13572.
- 20 W. A. Merrill, E. Rivard, J. S. DeRopp, X. Wang, B. D. Ellis, J. C. Fetting, B. Wrackmeyer and P. P. Power, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 8481–8486.
- 21 D. Nikolova, C. von Hänisch and A. Adolf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **2004**, 2321–2325.
- 22 M. Westerhausen, M. Krofta, S. Schneiderbauer and H. Piotrowski, *Z. Anorg. und Allg. Chem.*, 2005, **631**, 1391–1396.
- 23 M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell and U. Winkler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 1614–1616.
- 24 K. Izod, P. Evans, P. G. Waddell and M. R. Probert, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10510–10522.
- 25 K. Izod, D. G. Rayner, S. M. El-Hamruni, R. W. Harrington and U. Baisch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 3636–3640.
- 26 C. Druckenbrodt, W.-W. du Mont, F. Ruthe and P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1998, **624**, 590–594.
- 27 E. Schwarz, S. K. Mueller, G. Weinberger, A. Torvisco and M. Flock, *Organometallics*, 2018, **37**, 2950–2960.
- 28 J. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Andrianarison and J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3378–3379.
- 29 K. Izod, J. Stewart, E. R. Clark, W. Clegg and R. W. Harrington, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4698–4707.
- 30 B. P. Johnson, S. Almstätter, F. Dielmann, M. Bodensteiner and M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2010, **636**, 1275–1285.
- 31 C. Hering-Junghans, P. Andreiuk, M. J. Ferguson, R. McDonald and E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 6272–6275.
- 32 M. Driess, S. Rell, H. Pritzkow and R. Janoschek, *Chem. Commun.*, 1996, **2**, 305–306.
- 33 S. Traut and C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, **637**, 1777–1783.
- 34 S. Traut and C. Von Hänisch, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1538–1540.
- 35 A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn and J. M. Power, *Polyhedron*, 1988, **7**, 1909–1910.
- 36 F. Weigend, M. Häser, H. Patzel and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 143–152.
- 37 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 3291–3305.
- 38 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, 3098–3100.
- 39 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 1986, 8822–8824.
- 40 A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, 5829–5835.
- 41 TURBOMOLE V7.3 2018, a Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989 – 2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; Available from <http://www.turbomole.com>.
- 42 M. Driess, K. Merz and C. Monsé, *Chem. Commun.*, 2003, **3**, 2608–2609.
- 43 D. Hänssgen, H. Aldenhoven and M. Nieger, *Chem. Ber.*, 1990, **123**, 1837–1839.
- 44 S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher and W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 160–169.

Supplementary Information

“Low valent group 14 phosphinidenide complexes $[(\text{SIDipp})\text{P}]_2\text{M}$ exhibit P-M $\rho\pi$ - $\rho\pi$ interaction (M = Ge, Sn, Pb) ”

Markus Balmer and Carsten von Hänisch*

* Fachbereich Chemie and Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35043 Marburg, Germany, Fax: +49-6421-2825653. E-Mail: haenisch@chemie.uni-marburg.de

Content

Experimental.....	S2
Uv-vis spectra.....	S4
NMR spectra.....	S5
Compound 3 $(\text{SIDippP})_2\text{Ge}$	S5
Compound 4 $(\text{SIDippP})_2\text{Sn}$	S6
Compound 5 $(\text{SIDippP})_2\text{Pb}$	S8
Compound 6 $[(\text{SIDippP})\text{SnCl}]_2$	S9
Compound 7 $[(\text{SIDippP})\text{PbBr}]_2$	S11
X-ray structure analysis.....	S13
Computational Details.....	S16
References.....	S24

S1

Experimental

All manipulations were performed under an inert argon atmosphere using standard *Schlenk* techniques. The solvents were dried by standard procedures and freshly distilled before used. The storage and use of moisture or air sensitive substances were carried out under an inert argon atmosphere in a glovebox. SiDippHCl ,¹ $\text{Na}(\text{PCO}) \cdot 2\text{dioxane}$,^{2,3} benzyl potassium,⁴ $(\text{SiMes})\text{GeCl}_2$ ⁵ and $(\text{SiMes})\text{PbBr}_2$ ⁵ were prepared according to literature methods. NMR spectra were recorded on a Bruker AV II 300 or AV III HD 300. The coupling constants J were reported in Hertz (Hz) and the chemical shift (δ) is given in ppm relative to the standard (^{31}P : H_3PO_4 ; ^1H , ^{13}C : SiMe_4 ; ^{119}Sn : SnMe_4). IR-spectra were recorded on a Bruker ALPHA FT-IR with a diamond ATR (500-4000 cm^{-1}). Elemental analyses were performed on an ELEMENTAR Vario Microcube and the content is reported in %. UV-vis spectra were recorded on an analytikjena SPECORD S600 spectrophotometer in pentane solution.

[(SiDipp)PH] (1): The synthesis of compound **1** was inspired by literature known procedures.⁶ The compound is already known in literature and the analytical data gathered were identical to those reported earlier.⁷

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3065.56 (w), 2958.98 (s), 2922.62 (s), 2862.36 (m), 2300.27 (m, PH), 1479.57 (s), 1453.36 (s), 1414.60 (m), 1388.36 (m), 1381.07 (m), 1350.81 (m), 1325.41 (s), 1296.24 (s), 1276.52 (m), 1259.72 (s), 1182.20 (s), 1091.48 (s), 1052.60 (m), 1016.56 (m), 936.63 (m), 867.59 (m), 799.31 (s), 752.98 (m), 702.70 (m), 618.92 (m), 558.20 (m), 487.78 (m), 427.61 (m).

[(SiDipp)PK] (2): The synthesis of compound **2** was inspired by literature known procedures.⁸ A 250 mL schlenk flask was charged with SiDippPH (260 mg, 0.62 mmol, 1 eq.) and benzyl potassium (80 mg, 0.62 mmol, 1 eq.) in a glovebox and 100 mL toluene was added at room temperature. The reaction mixture was stirred at 40°C for 8 h. After cooling to room temperature the forming solid is gathered by filtration. The precipitation is washed three times with 20 mL toluene and 20 mL pentane. (SiDipp)PK was obtained as a red-orange powder (Yield 100 mg, 0.22 mmol, 35%). Due to the insolubility in aliphatic solvents as well as in deuterated benzene and toluene and decomposition in solvents containing heteroatoms (e.g. pyridine- d_5 , THF- d_8 and other ethers like diethylether) it was not possible to analyse this compounds via NMR spectroscopy.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2961 (m), 2934 (m), 2885 (m), 2855 (m), 1607 (w), 1472 (m), 1397 (m), 1379 (m), 1358 (m), 1292 (m), 1258 (s), 1204 (m), 1173 (m), 1094 (m), 1071 (m), 1015 (s), 930 (m), 849 (m), 801 (s), 731 (w), 696 (w), 624 (w), 597 (w), 577 (m), 527 (m), 493 (m), 466 (m) cm^{-1} .

Elemental analysis calcd. (%) for $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{PK}$ ([460.69 g/mol]): C 70.39, H 8.31, N 6.08; found: C 70.41, H 8.23, N 5.80.

General procedure for compounds 3-5:

(SiDipp)PK (47 mg, 0.102 mmol, 2 eq.) was added to (SiDipp)MX₂ (for M = Ge and X = Cl; M = Pb and X = Br) or TX₂ (For T = Sn and X = Cl) (0.051 mmol, 1 eq.) in 8 mL toluene at -80 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was resolved in 20 mL pentane. The suspension was centrifuged and the obtained solution was concentrated *in vacuo*. Storage of the solution at -32 °C leads to crystals, which were separated.

[(SiDipp)P₂Ge] (3): Yield 23 mg, 0.025 mmol, 49%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from pentane solution at 6 °C.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.91 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.2 Hz, 6H, CH_3 of pentane, the CH_2 groups are overlaid by CH_3 of the *i*Pr substituents), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.27 (hept, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.7 Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.53 (s, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.04 (s, 4H, CH_{arom} para), 7.18-7.20 (m, 8H, CH_{arom} meta) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 14.3 (s, CH_3 of pentane), 22.7 (s, CH_2CH_3 of pentane), 24.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ of pentane) 52.6 (s, NCCN), 125.0 (s, CH_{arom} para), 129.2 (s, CH_{arom} meta), 137.0 (s, C_{ipso}), 147.6 (s, C_{arom} ortho), 191.3 (m, NCN) ppm.

^{31}P -NMR (250 MHz, C_6D_6): δ = 145.2 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2957.06 (m), 2922.04 (m), 2863.08 (m), 1587.14 (w), 1451.81 (m), 1402.64 (m), 1381.28 (m), 1345.87 (w), 1326.90 (w), 1270.82 (m), 1224.64 (s), 1194.22 (s), 1143.99 (m), 1093.53 (m), 1055.85 (m), 1023.34 (w), 941.31 (m), 797.07 (s), 752.88 (m), 727.23 (w), 699.48 (w), 614.46 (w), 581.76 (w), 550.88 (s), 474.67 (s), 416.89 (m).

Elemental analysis calcd. (%) for $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{N}_2$ ([915.81 g/mol]): C 70.82, H 8.37, N 6.12; found: C 70.31, H 8.75, N 5.96.

[(SiDipp)P₂Sn] (4): Yield 27 mg, 0.028 mmol, 55%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene solution at –32 °C.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.91 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃ of pentane, the CH₂ groups are overlaid by CH₃ of the *i*Pr substituents), 1.25 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 1.32 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 3.30 (hept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 8H, CH(CH₃)₂), 3.60 (s, 8H, NCH₂CH₂N), 7.03-7.06 (m, 4H, CH_{arom} para), 7.20 (m, 8H, CH_{arom} meta) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 14.3 (s, CH₃ of pentane), 22.7 (s, CH₂CH₃ of pentane), 24.7 (s, CH(CH₃)₂), 25.3 (s, CH(CH₃)₂), 29.1 (s, CH(CH₃)₂), 34.5 (s, CH₂CH₂CH₂ of pentane) 52.4 (s, NCCN), 125.1 (s, CH_{arom}. para), 129.2 (s, CH_{arom}. meta), 137.5 (s, C_{ipso}), 148.0 (s, C_{arom}. Ortho), 192.3 (m, NCN) ppm.

³¹P-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 121.4 (s, ¹J_{Sn-P} = 1334 Hz) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (186 MHz, C₆D₆): from +3000 ppm to -2000 ppm no signal observed.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2957.64 (m), 2922.10 (m), 2862.38 (m), 1450.55 (m), 1395.46 (m), 1379.72 (m), 1326.62 (w), 1258.85 (m), 1226.08 (s), 1192.33 (s), 1143.40 (m), 1091.89 (s), 1054.94 (m), 1021.54 (m), 944.20 (m), 795.97 (s), 751.97 (m), 726.81 (w), 697.99 (w), 613.30 (w), 551.52 (s), 479.49 (m), 418.05 (w).

Elemental analysis calcd. (%) for C₅₄H₇₆SnN₄P₂ ([961.89 g/mol]): C 67.43, H 7.96, N 5.82; found: C 67.12, H 8.40, N 5.96.

[(SiDipp)P₂Pb] (5): Yield 28 mg, 0.026 mmol, 50%. Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from toluene solution at 6 °C.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.91 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH₃ of pentane, the CH₂ groups are overlaid by CH₃ of the *i*Pr substituents), 1.25 (d, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 1.29 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 3.28 (hept, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 8H, CH(CH₃)₂), 3.73 (s, 8H, NCH₂CH₂N), 7.06 (m, 4H, CH_{arom} para), 7.20 (m, 8H, CH_{arom} meta) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 14.3 (s, CH₃ of pentane), 22.8 (s, CH₂CH₃ of pentane), 24.9 (s, CH(CH₃)₂), 25.2 (s, CH(CH₃)₂), 29.0 (s, CH(CH₃)₂), 34.5 (s, CH₂CH₂CH₂ of pentane) 52.4 (s, NCCN), 125.0 (s, CH_{arom}. para), 129.2 (s, CH_{arom}. meta), 137.3 (s, C_{ipso}), 148.4 (s, C_{arom}. Ortho), 186.3 (m, NCN) ppm.

³¹P-NMR (250 MHz, Tol): δ = 118.2 (s, ¹J_{207Pb-P} = 1673 Hz) ppm.

²⁰⁷Pb-NMR (62.5 MHz, C₆D₆): from -5000 ppm to +1000 ppm no signal observed.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2956.94 (s), 2921.68 (m), 2861.74 (m), 1676.71 (w), 1585.80 (w), 1448.93 (m), 1378.78 (m), 1346.61 (w), 1326.61 (w), 1254.80 (m), 1225.88 (s), 1190.33 (s), 1143.04 (s), 1104.46 (m), 1091.58 (s), 1055.79 (m), 1023.87 (w), 945.20 (m), 796.62 (s), 752.49 (m), 726.91 (w), 696.93 (w), 613.52 (w), 577.37 (w), 552.83 (s), 482.07 (m), 427.89 (m).

Elemental analysis calcd. (%) for C₅₄H₇₆PbN₄P₂ ([1050.38 g/mol]): C 61.75, H 7.29, N 5.33; found: C 61.78, H 7.34, N 5.13.

[(SiDipp)PSnCl]₂ (6): (SiDipp)PK (70 mg, 0.152 mmol, 1 eq.) was added to SnCl₂ (29 mg, 0.152 mmol, 1 eq.) in 8 mL toluene at –80 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature. The suspension was centrifuged and the solvent of the obtained solution was removed *in vacuo*. The residue was washed twice with 20 mL pentane and afterwards resolved in toluene. Storage of the solution at –32 °C leads to crystals, which were separated (Yield 36 mg, 0.031 mmol, 41%). Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from a saturated solution in toluene at 6 °C.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.06 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 1.61 (bs, 24H, CH(CH₃)₂), 3.34 (hept, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 8H, CH(CH₃)₂), 3.40 (s, 8H, NCH₂CH₂N), 7.11-7.14 (m, 12, CH_{arom} meta+para) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 23.9 (bs, CH(CH₃)₂), 26.6 (s, CH(CH₃)₂), 29.2 (s, CH(CH₃)₂), 53.3 (s, NCCN), 130.3 (s, CH_{arom}. para), 135.0 (s, CH_{arom}. meta), 147.0 (s, C_{arom}. ortho), not observed: C_{ipso}, NCN ppm

³¹P-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = -66.2 (s, ¹J_{Sn-P} ≈ 1000 Hz) ppm.

¹¹⁹Sn-NMR (186 MHz, C₆D₆): δ = 235.8 (t, ¹J_{Sn-P} = 1030 Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2962.13 (m), 2926.87 (m), 2865.40 (w), 1629.58 (w), 1586.68 (w), 1463.47 (m), 1441.32 (m), 1417.59 (m), 1386.13 (w), 1324.37 (w), 1179.54 (w), 1147.19 (w), 1108.01 (w), 1050.15 (w), 948.03 (w), 932.74 (w), 798.25 (s), 752.00 (m), 730.33 (w), 699.70 (w), 623.20 (w), 611.30 (w), 551.46 (s), 483.24 (s).

Elemental analysis calcd. (%) for $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2$ ([1151.50 g/mol]): C 56.33, H 6.65, N 4.87; found: C 55.97, H 6.65, N 5.33.

[(SIDipp)PPbBr]₂ (7): (SIDipp)PK (70 mg, 0.152 mmol, 1 eq.) was added to (SIMes)PbBr₂ (102 mg, 0.152 mmol, 1 eq.) in 8 mL toluene at -80°C . The reaction mixture was slowly warmed to room temperature. The suspension was centrifuged and the solvent of the obtained solution was removed *in vacuo*. The residue was washed twice with 20 mL pentane and afterwards resolved in toluene. Storage of the solution at -32°C leads to crystals, which were separated (Yield 13 mg, 0.01 mmol, 12%). Suitable crystals for X-ray measurements were obtained from a saturated solution in toluene overlaid with pentane at room temperature.

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.05 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.59k (bs, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.34 (hept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.467 (s, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.03-7.06 (m, 4H, CH_{arom} para), 7.11-7.120 (m, 12, CH_{arom} meta+para, overlaid by C_6D_6) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 23.9 (bs, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53.0 (s, NCCN), 125.7 (bs, C_{ipso}), 130.4 (s, CH_{arom} , para), 134.7 (s, CH_{arom} , meta), 147.5 (s, C_{arom} , ortho), not observed: NCN ppm.

³¹P-NMR (250 MHz, C_6D_6): δ = -47.6 (s, $^1J_{207\text{Pb-P}}$ = 1205 Hz) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2958.00 (m), 2925.47 (s), 2865.81 (s), 1562.18 (m), 1465.82 (m), 1452.79 (m), 1439.77 (m), 1406.98 (m), 1385.53 (m), 1363.44 (w), 1342.43 (w), 1325.91 (w), 1267.12 (s), 1253.61 (s), 1234.72 (s), 1179.97 (w), 1146.11 (w), 1047.59 (w), 932.32 (w), 798.04 (s), 752.49 (m), 728.89 (w), 695.49 (w), 620.35 (m), 612.00 (m), 575.62 (w), 548.32 (s), 476.27 (s), 428.53 (w).

Elemental analysis calcd. (%) for $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{Pb}_2\text{Br}_2\text{N}_4\text{P}_2$ ([1417.39 g/mol]): C 45.76, H 5.40, N 3.95; found: C 45.47, H 5.37, N 4.34.

Uv-vis spectra

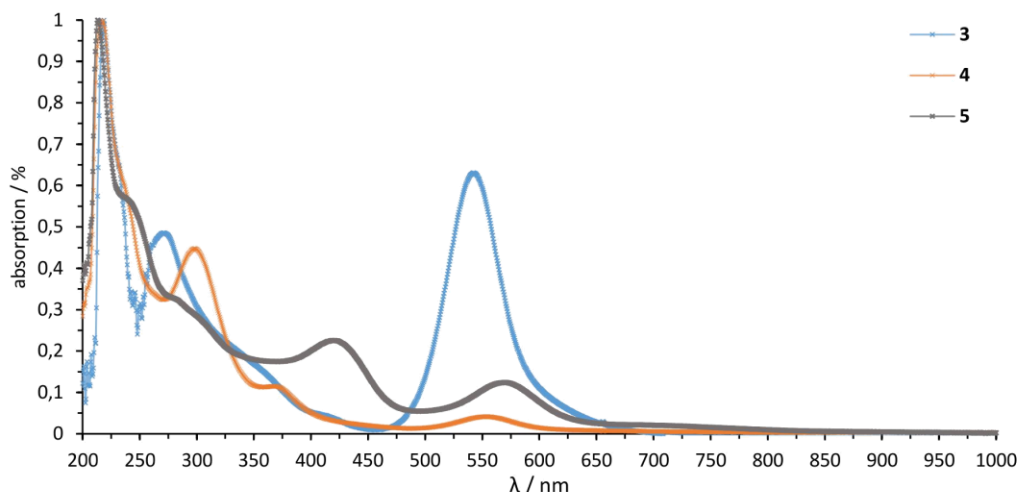


Figure S1: UV-Vis spectra of compound **3-5** recorded in very diluted pentane solution (the respective absorption maximum is set as one for calibration in each case).

NMR spectra

Compound 3

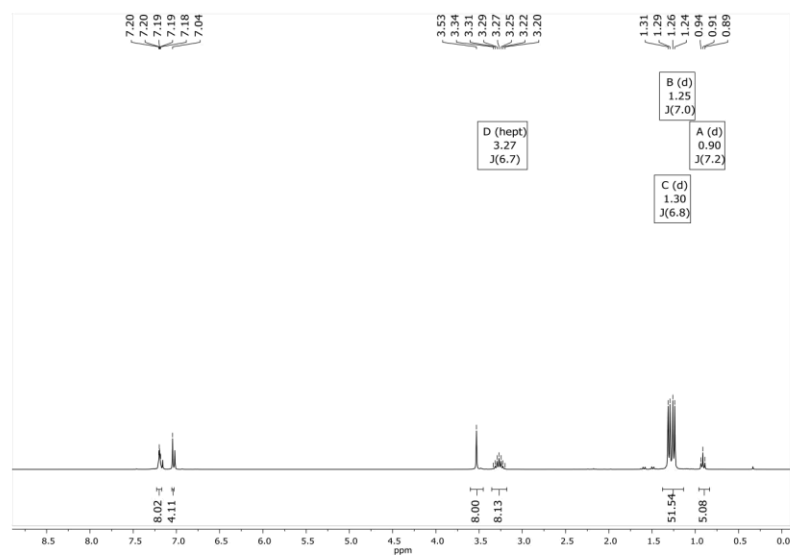


Figure S2: ¹H NMR spectrum of compound **3** in C₆D₆.

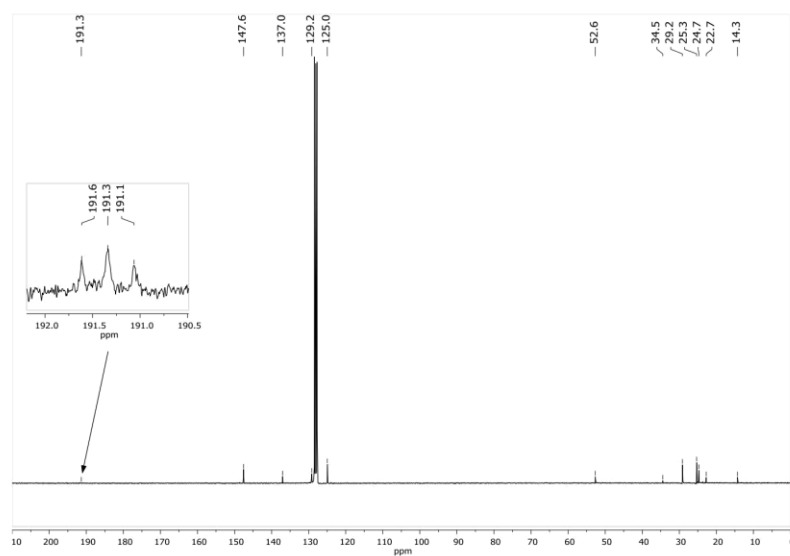


Figure S3: ¹³C{¹H} NMR spectrum of compound **3** in C₆D₆.

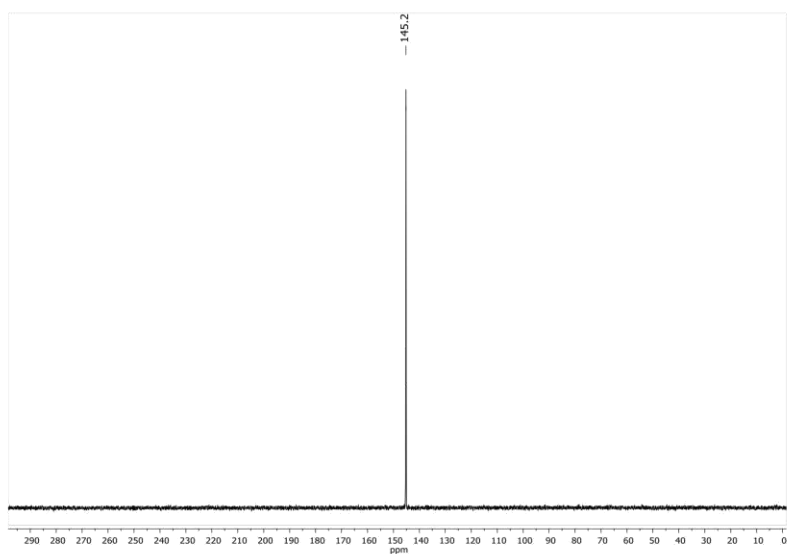


Figure S4: ^{31}P NMR spectrum of compound **3** in C_6D_6 .

Compound **4**

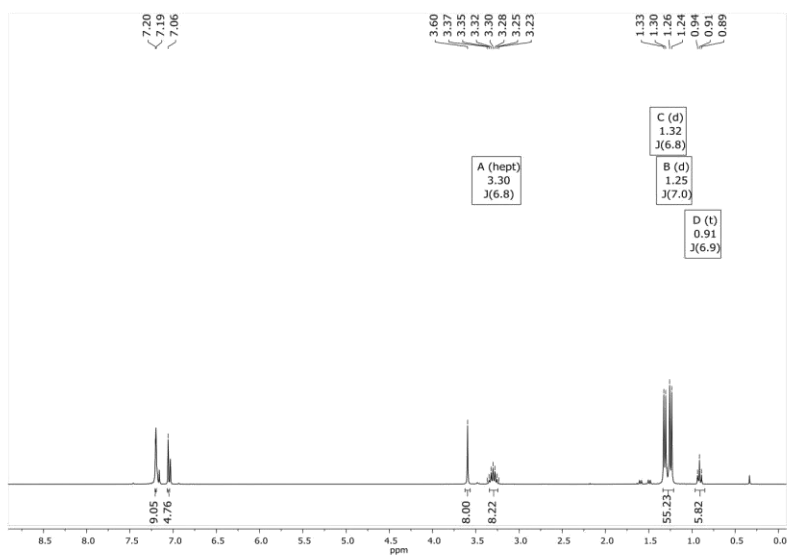


Figure S5: ^1H NMR spectrum of compound **4** in C_6D_6 .

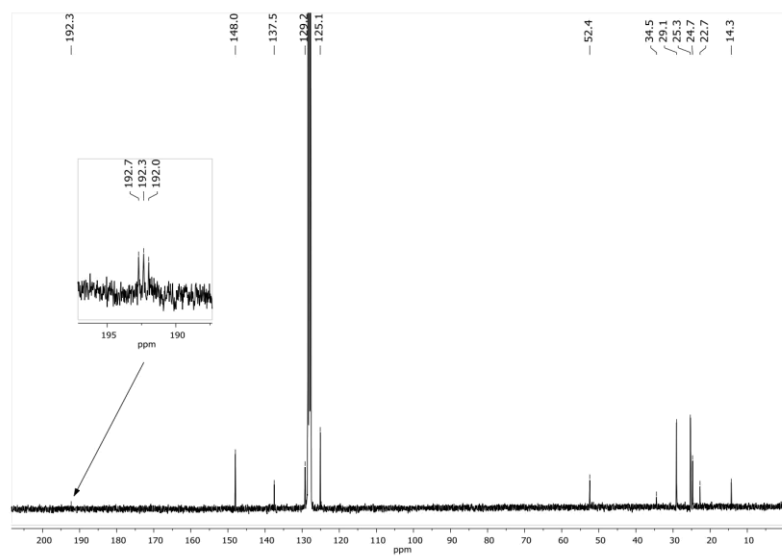


Figure S6: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **4** in C_6D_6 .

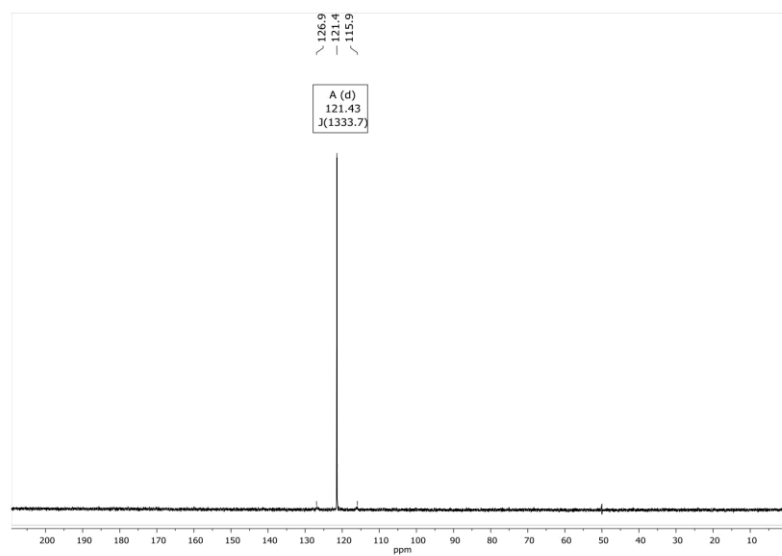


Figure S7: ^{31}P NMR spectrum of compound **4** in C_6D_6 .

Compound **5**

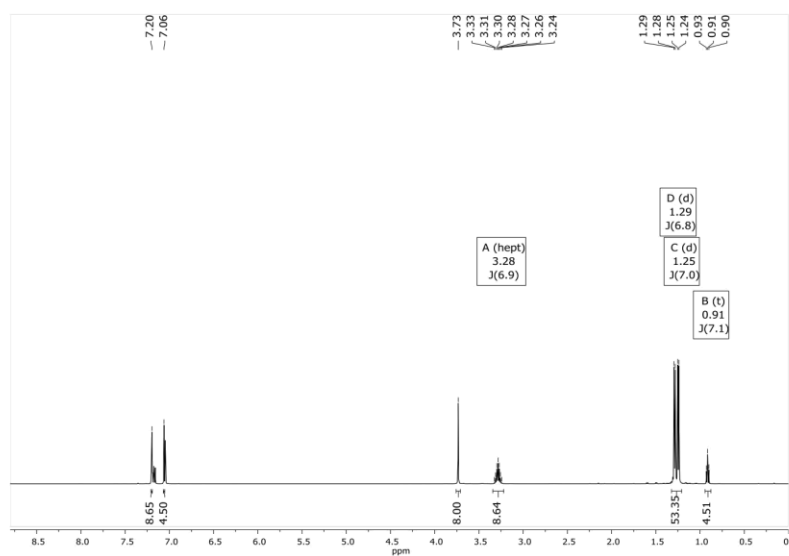


Figure S8: ¹H NMR spectrum of compound **5** in C₆D₆.

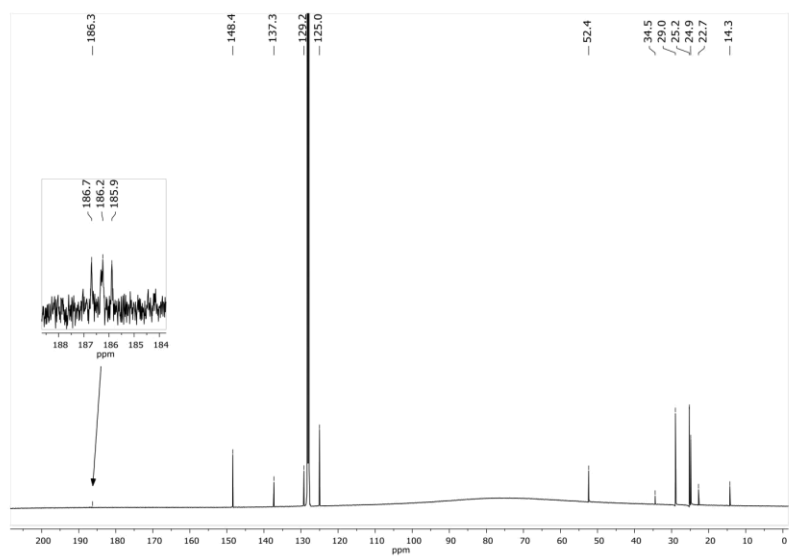


Figure S9: ¹³C{¹H} NMR spectrum of compound **5** in C₆D₆.

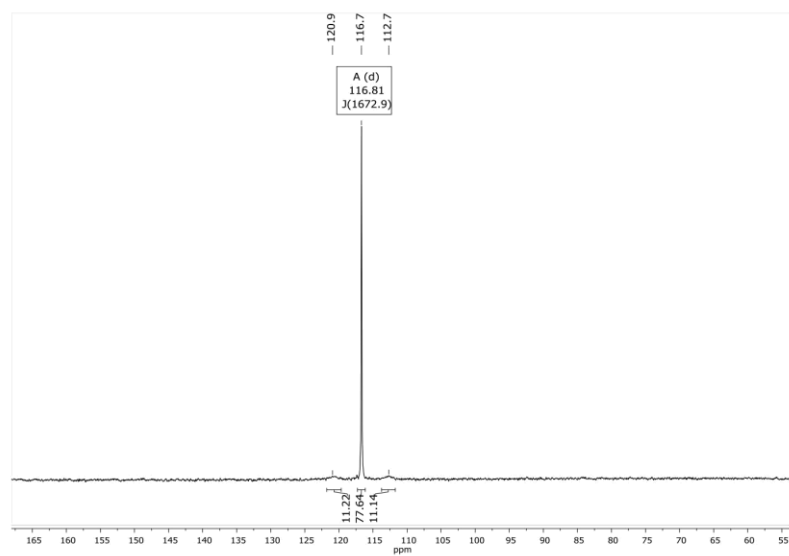


Figure S10: ^{31}P NMR spectrum of compound **5** in C_6D_6 .

Compound 6

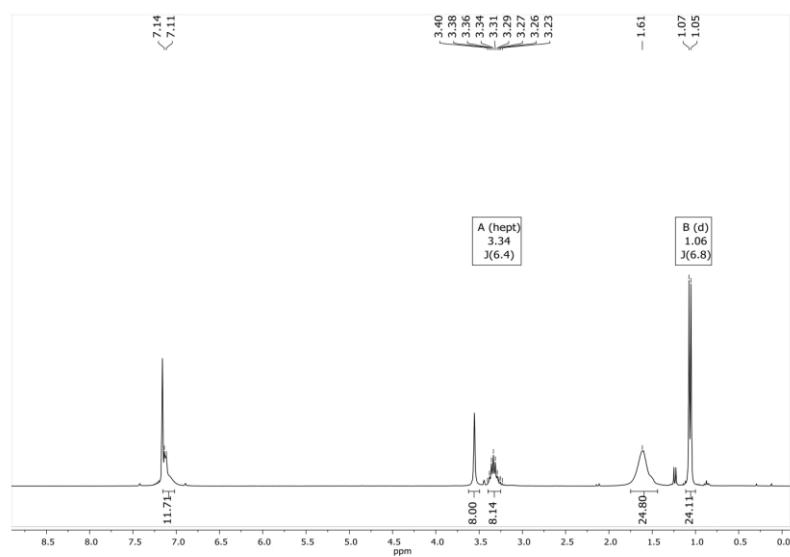


Figure S11: ^1H NMR spectrum of compound **6** in C_6D_6 .

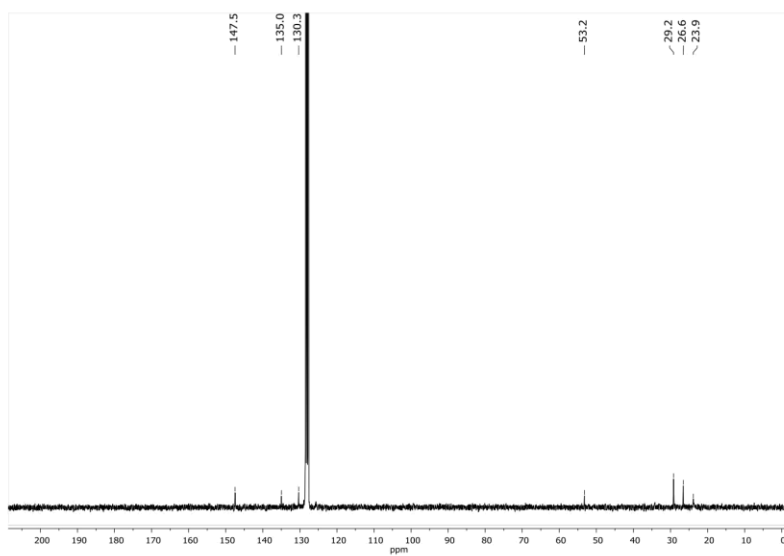


Figure S12: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **6** in C_6D_6 .

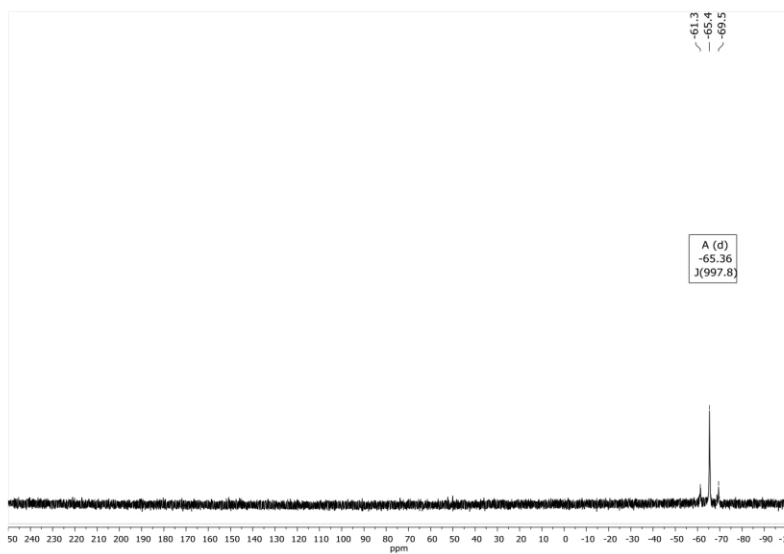


Figure S13: ^{31}P NMR spectrum of compound **6** in C_6D_6 .

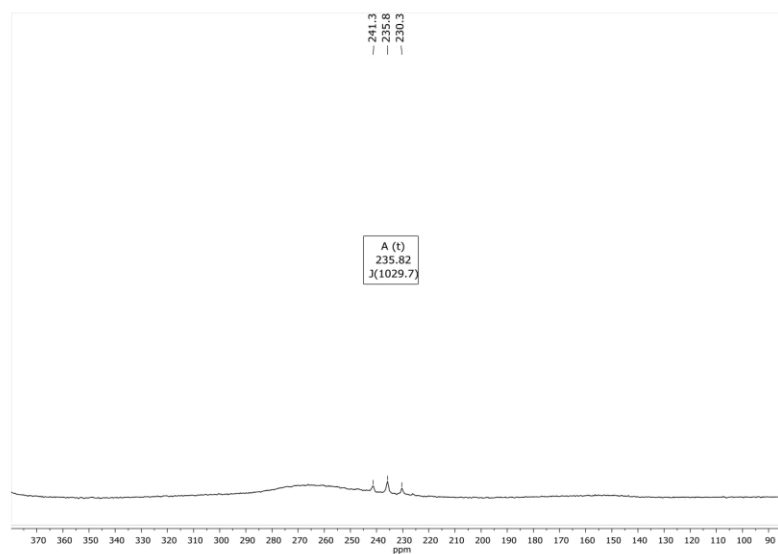


Figure S14: ^{119}Sn NMR spectrum of compound **6** in C_6D_6 .

Compound **7**

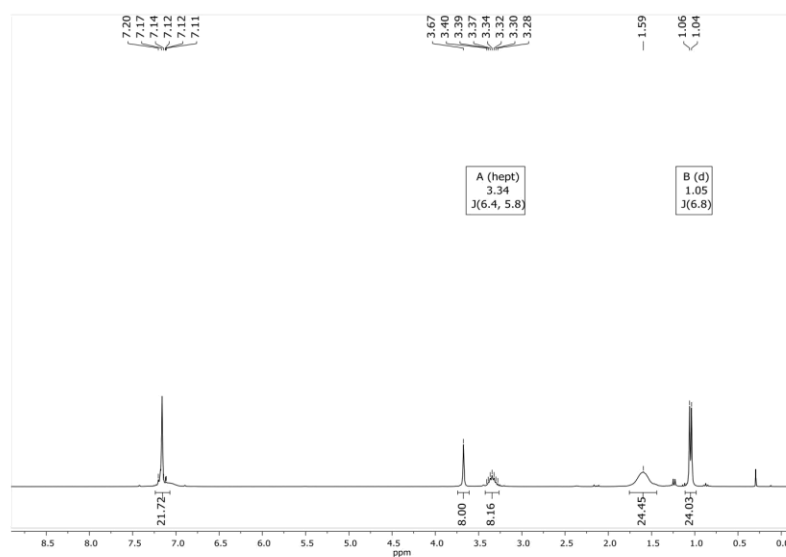


Figure S15: ^1H NMR spectrum of compound **7** in C_6D_6 .

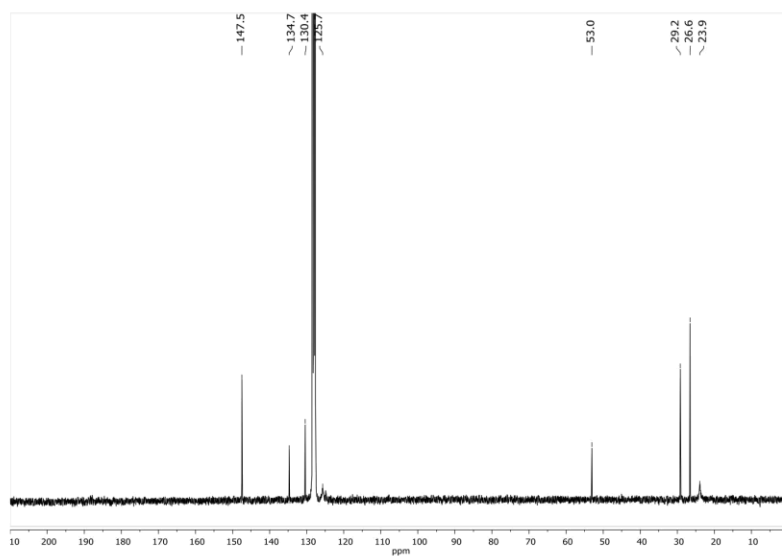


Figure S16: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound **7** in C_6D_6 .

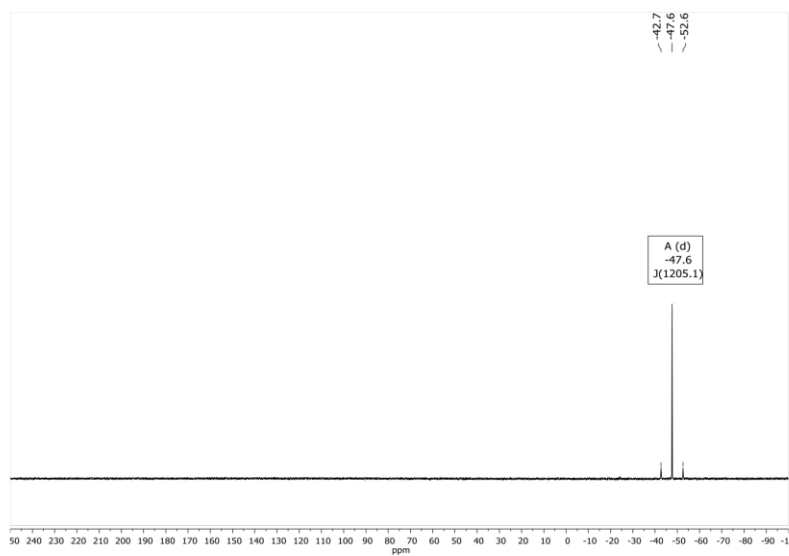


Figure S17: ^{31}P NMR spectrum of compound **7** in C_6D_6 .

X-ray structure analysis

Data were collected on a Bruker D8 Quest diffractometer (compound **3**, **4**, **6** and **7**) using monochromatic Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) or on a STOE StadiVari (compound **5**) using monochromatic Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54186$ Å). The solution of the structure was performed with direct methods with the SHELXT-2015 solution programme, while for the structure refinement with full-matrix least-squares against F^2 the SHELXL-2015 package was used, both within the OLEX² environment.^{9–11}

Crystal data of 3: C₅₄H₇₆GeN₄P₂·C₅H₁₂, 987.86 g·mol⁻¹, 100 K, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 2396.9(1)$ pm, $b = 1239.63(5)$ pm, $c = 1967.17(8)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.801(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5759.7(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.139$ g·cm⁻³, $\mu = 0.626$, $F(000) = 2128.0$, $Goof = 1.045$. A total of 133466 reflections was collected of which 13254 were unique ($R(\text{int}) = 0.0902$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0441 (0.0899) for 607 parameters and 10148 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1919176.

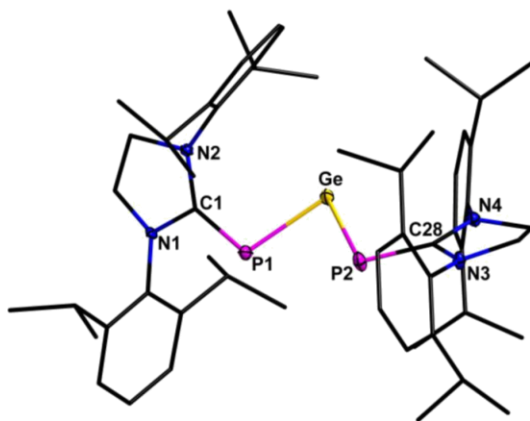


Figure S18. Molecular structure of **3**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **3** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as sticks/wires for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-Ge 230.20(5); P2-Ge 229.58(5); P1-C1 176.98(19); P2-C28 177.31(19); Ge-P1-C1 104.83(6); Ge-P2-C28 105.69(6); P1-Ge-P2 87.404(19); angle between the N1-C1-N2 and N3-C28-N4 plane 66.060(142); angle between the N1-C1-N2 and P1-Ge-P2 plane 35.837(103); angle between the N3-C28-N4 and P1-Ge-P2 plane 30.237(117).

Crystal data of 4: C₅₄H₇₆N₄P₂Sn·C₅H₁₂, 1033.98 g·mol⁻¹, 100K, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 2425.05(19)$ pm, $b = 1236.48(11)$ pm, $c = 1966.16(16)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.785(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5826.4(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.179$ g·cm⁻³, $\mu = 0.531$, $F(000) = 2200.0$, $Goof = 1.028$. A total of 39479 reflections was collected of which 10386 were unique ($R(\text{int}) = 0.0878$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0501 (0.0922) for 610 parameters and 7109 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1919174.

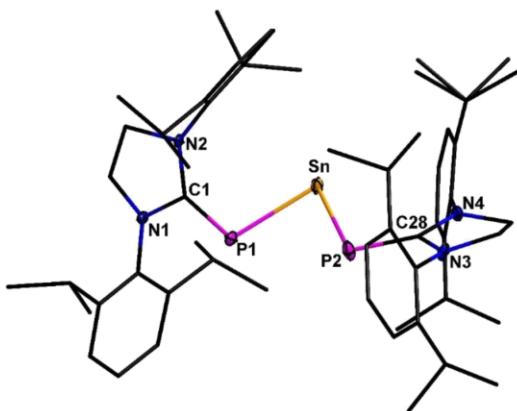


Figure S19. Molecular structure of **4**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **2** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as sticks/wires for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-Sn 249.85(11); P2-Sn 249.17(12); P1-C1 176.47(34); P2-C28

S13

176.78(53); Sn-P1-C1 104.05(12); Sn-P2-C28 105.81(12); P1-Sn-P2 85.82(3); angle between the N1-C1-N2 and N3-C28-N4 plane 65.203(281); angle between the N1-C1-N2 and P1-Sn-P2 plane 28.578(168); angle between the N3-C28-N4 and P1-Sn-P2 plane 26.834(223).

Crystal data of 5: $C_{54}H_{76}N_4P_2Pb \cdot C_5H_{12}$, 1122.46 g·mol⁻¹, 100K, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 2435.4(4)$ pm, $b = 1237.09(15)$ pm, $c = 1961.6(3)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.676(14)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5842.3(15)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.276$ g·cm⁻³, $\mu = 6.409$, $F(000) = 2328.0$, $Goof = 0.847$. A total of 152903 reflections was collected of which 152903 were unique ($R(int) = 0.2260$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0708 (0.1843) for 615 parameters and 83845 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1919178.

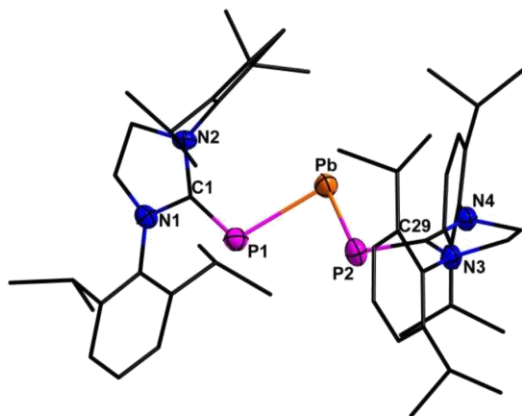


Figure S20. Molecular structure of **5**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **5** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as sticks/wires for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-Pb 258.23(26); P2-Pb 257.96(27); P1-C1 174.26(101); P2-C29 175.45(93); Pb-P1-C1 103.3(4); Pb-P2-C29 105.6(3); P1-Pb-P2 84.60(8); angle between the N1-C1-N2 and N3-C29-N4 plane 64.950(672); angle between the N1-C1-N2 and P1-Pb-P2 plane 39.602(408); angle between the N3-C29-N4 and P1-Pb-P2 plane 25.375(485).

Crystal data of 6: $C_{54}H_{76}Cl_2N_4P_2Sn_2 \cdot 3C_7H_8$, 1427.85 g·mol⁻¹, 100K, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 2536.7(3)$ pm, $b = 1209.57(14)$ pm, $c = 2554.3(3)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 114.884(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 7110.0(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.334$ g·cm⁻³, $\mu = 0.866$, $F(000) = 2968.0$, $Goof = 1.078$. A total of 124517 reflections was collected of which 12521 were unique ($R(int) = 0.1594$). R_1 (wR_2 all data) = 0.0483 (0.0887) for 832 parameters and 9388 reflections ($I > 2\sigma(I)$). CCDC 1919177.

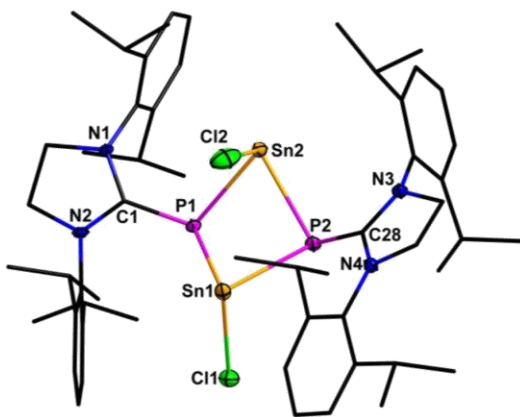


Figure S21. Molecular structure of **6**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **6** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks/wires for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-Sn1 264.9(10); P1-Sn2 259.55(10); P2-Sn1 266.31(13); P2-Sn2 262.90(13); Sn1-Cl1 251.48(12); Sn2-Cl2 254.75(13); P1-C1 180.11(48); P2-C28 179.88(36); C1-P1-Sn1 111.86(12); C1-P1-Sn2 107.56(12); C28-P2-Sn1 110.57(13); C28-P2-Sn2 103.69(13); P1-Sn1-P2 71.85(3); P1-Sn2-P2 73.25(3); Sn1-P1-Sn2 90.39(3); Sn1-P2-Sn2 89.38(3); P1-Sn1-Cl1 96.04(4); P2-Sn1-Cl1 96.57(4); P1-Sn2-Cl2 93.13(4); P2-Sn2-Cl2 91.77(4); angle between the P1-Sn1-P2 and the P1-Sn2-P2 plane 57.617(35); angle between the Sn1-P1-Sn2 and the Sn1-P2-Sn2 plane 66.581(40); angle between the N1-C1-N2 and the N3-C28-N4 plane 52.998(341).

Crystal data of 7: C₅₄H₇₆Br₂N₄P₂Pb₂, 1417.32 g·mol⁻¹, 100K, monoclinic, *P*2₁, *a* = 1297.65(6) pm, *b* = 1414.47(6) pm, *c* = 1554.4073) pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.2910(16)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, *V* = 2787.7(2) Å³, *Z* = 2, $\rho = 1.689$ g·cm⁻³, $\mu = 7.559$, *F*(000) = 1384.0, *GooF* = 1.017. A total of 109017 reflections was collected of which 21356 were unique (*R*(int) = 0.0349). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0202 (0.379) for 618 parameters and 19743 reflections (*I* > 2 σ (*I*)). CCDC 1919175.

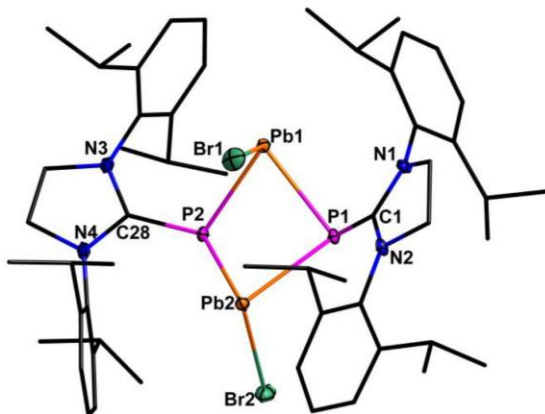


Figure S22. Molecular structure of **7**. Carbon-bound hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **7** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as balls and sticks/wires for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /°: P1-Pb1 269.18(8); P1-Pb2 276.82(8); P2-Pb1 268.91(8); P2-Pb2 272.48(9); Pb1-Br1 285.02(5); Pb2-Br2 280.00(5); P1-C1 179.79(28); P2-C28 179.58(29); C1-P1-Pb1 99.37(10); C1-P1-Pb2 108.57(10); C28-P2-Pb1 109.2(1); C28-P2-Pb2 119.24(10); P1-Pb1-P2 75.41(2); P1-Pb2-P2 73.60(2); Pb1-P1-Pb2 89.94(2); Pb1-P2-Pb2 90.93(2); P1-Pb1-Br1 88.898(19); P2-Pb1-Br1 97.93(2); P1-Pb2-Br2 95.634(19); P2-Pb2-Br2 92.840(19); angle between the P1-Pb1-P2 and the P1-Pb2-P2 plane 53.818(22); angle between the Pb1-P1-Pb2 and the Pb1-P2-Pb2 plane 61.510(31); angle between the N1-C1-N2 and the N3-C28-N4 plane 52.141(283).

Computational Details

DFT calculations were performed at the BP86/def2-TZVP level of theory with the TURBOMOLE software suite.^{12–17}

Table 1. Computational data on compounds **3–7** (T = Ge, Sn, Pb).

	3	4	5	6	7
WBI (C1-P1)	1.36	1.4	1.44	1.24	1.27
WBI (C28-P2)	1.36	1.4	1.42	1.28	1.3
WBI (P1-T1)	1.23	1.14	1.09	0.73	0.74
WBI (P2-T1)	1.23	1.13	1.1	0.71	0.74
WBI (P1-T2)	-	-	-	0.74	0.64
WBI (P2-T2)	-	-	-	0.76	0.65
HOMO-LUMO gap / eV	1.76	1.705	1.674	2.156	2.34

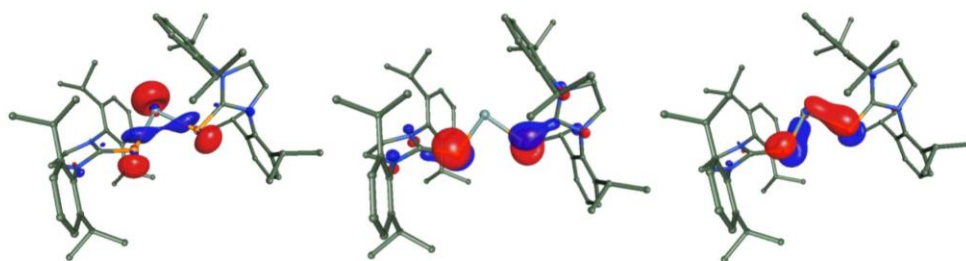


Figure S23: HOMO (left), HOMO -1 (middle) and HOMO -2 (right) of compound **3** with orbital threshold of 0.065 a.u.

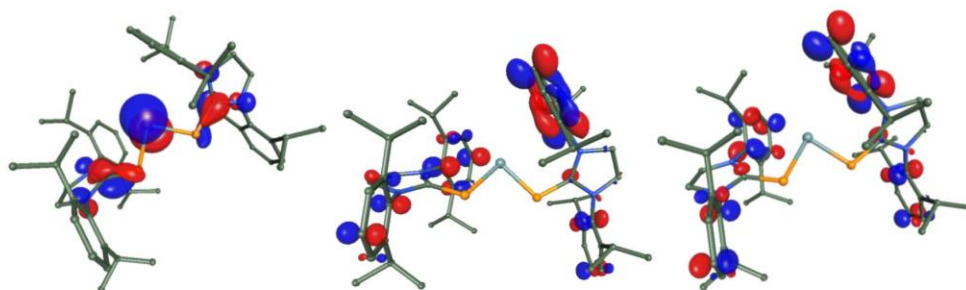


Figure S24: LUMO (left), LUMO +1 (middle) and LUMO +2 (right) of compound **3** with orbital threshold of 0.045 a.u.

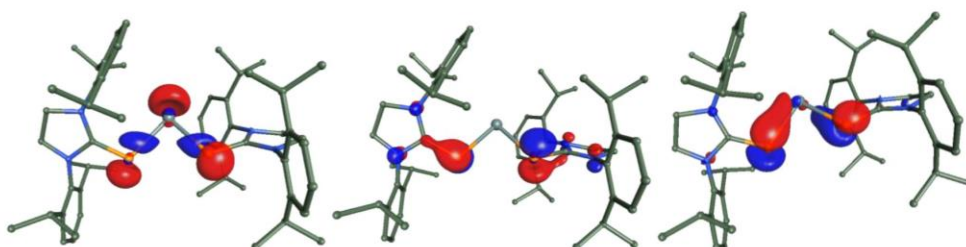


Figure S25: HOMO (left), HOMO -1 (middle) and HOMO -2 (right) of compound **4** with orbital threshold of 0.065 a.u.

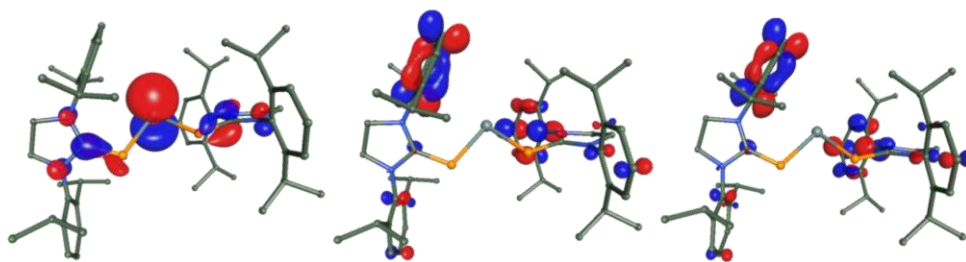


Figure S26: LUMO (left), LUMO +1 (middle) and LUMO +2 (right) of compound **4** with orbital threshold of 0.045 a.u.

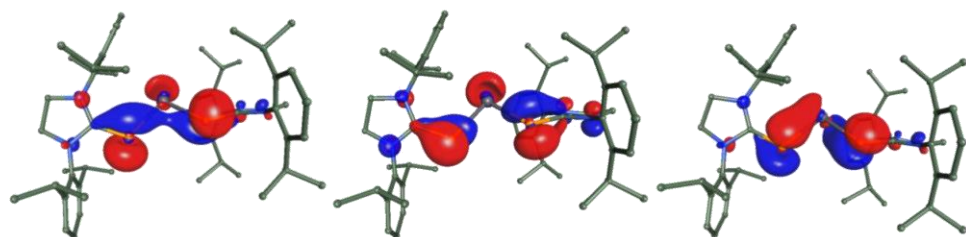


Figure S27: HOMO (left), HOMO -1 (middle) and HOMO -2 (right) of compound **5** with orbital threshold of 0.045 a.u.

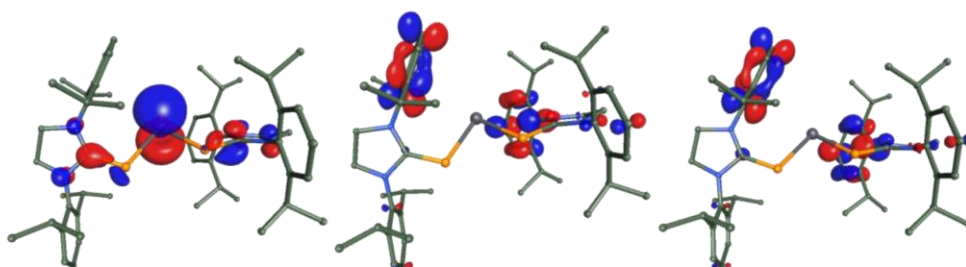


Figure S28: LUMO (left), LUMO +1 (middle) and LUMO +2 (right) of compound **5** with orbital threshold of 0.045 a.u.

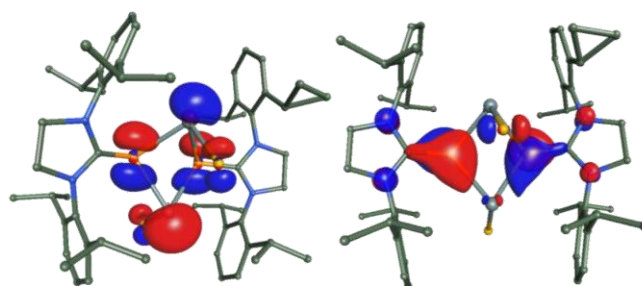


Figure S29: HOMO (left) and HOMO -1 (right) of compound **6** with orbital threshold of 0.045 a.u.

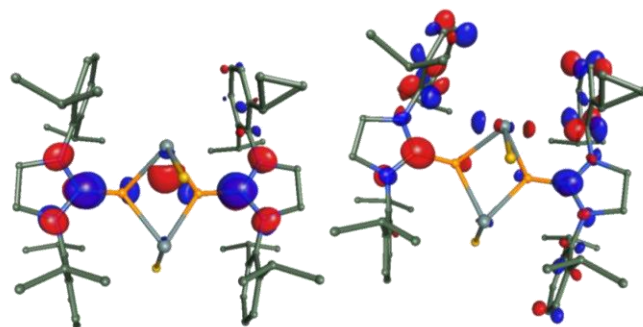


Figure S30: LUMO (left) and LUMO +1 (right) of compound **6** with orbital threshold of 0.045 a.u.

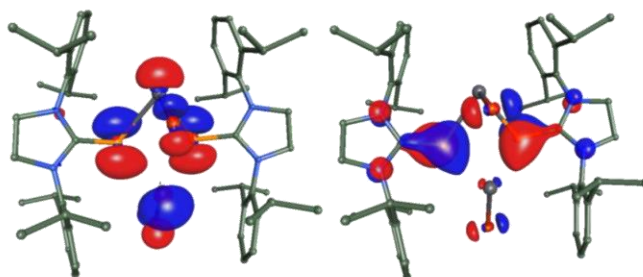


Figure S31: HOMO (left) and HOMO -1 (right) of compound **7** with orbital threshold of 0.045 a.u.

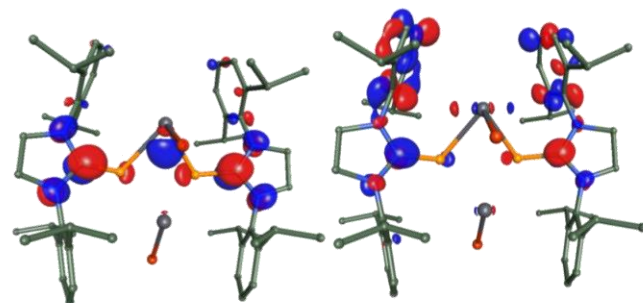


Figure S32: LUMO (left) and LUMO +1 (right) of compound **7** with orbital threshold of 0.045 a.u.

Table 2. Cartesian coordinates, in Å, of compound **3-7** optimized at DFT level.

Compound 3				Compound 4			
Ge	8.07883296433242	14.56775529614876	12.00304882342219	Sn	31.94766131659091	8.82584582272027	24.29393506121923
P	7.25806165527272	12.05561107217358	8.47639737016343	P	32.81847065638662	11.40879636948317	28.22752260671569
P	12.03163695055449	15.39120850811913	10.23755483318725	P	27.71222570759989	7.78578075017631	26.30051613011125
C	3.92311292162478	11.69333587330179	8.24386256239958	C	36.13473525870674	11.82808132729870	28.48057170970296
C	14.03054466023370	16.46689971677638	12.71986467766822	C	25.60810595493514	6.78850154920016	23.89109310679125
N	1.92122274601973	13.21275246112348	8.93306649380442	N	38.16899572091906	10.33238391012187	27.80314582815734
N	2.92716798866647	9.65325690010447	6.95821269562877	N	37.10603267292389	13.88106453009335	29.76954409436586
N	16.11237887483477	17.93788559271772	12.16963900603621	N	25.45728701424255	7.28463728143826	21.32759641559818
N	14.10800098180333	15.96000119788516	15.27456219657024	N	23.51014356717853	5.35364868465014	24.50068849161151
C	2.02319788543086	15.73128132839382	9.93643706010123	C	40.51940320079491	11.20094683964166	29.02003497918907
C	-0.45810699085767	12.36230060601585	7.75875668191224	C	38.10010266446044	7.81710093110303	26.79180220682926
C	4.29012195666627	7.40679093879319	6.27885263638280	C	39.87662531412006	13.91412169872260	29.78288143542947
C	0.15517342097141	9.65253451212801	6.95487401907223	C	35.71373419157725	16.10589387308068	30.45762942910104
C	16.56606757689179	19.21424241423487	9.81874791209765	C	26.94676398665563	9.04616213236320	19.90357480113201
C	17.53669709275438	18.65364803667997	14.43763999736987	C	23.00140401796723	6.49069887195933	20.27892611682238

S18

C	12.59288570259982	14.18621022886689	16.65903582817719
C	16.50175304898939	16.81628333668100	16.41654841009790
C	1.20736124532385	16.11567199570042	12.45327242517128
C	2.71875340733209	17.78028299625063	8.36280165718017
H	-0.92177606438826	13.57755571228477	6.12638573240670
H	-2.03329736063306	12.47003939182273	9.10576276423765
C	4.61557221034529	5.46344372887893	8.08527605543236
C	5.14539577042188	7.13296673264003	3.76358019164112
H	-0.57961012008501	8.24548065843232	8.31008991379660
H	-0.59104722307843	9.18131153051008	5.07450209264508
C	15.42596093192288	21.58746409189089	9.36184091240590
C	18.27582753142633	18.12679271549781	8.07953492939215
H	17.16069439884680	20.64442207297957	14.94010981385784
H	19.58092991491487	18.44492254649338	14.13457945334278
C	10.86833926926779	15.14775735583686	18.46119690100274
C	12.98751013974446	11.55635433451666	16.36283956836255
H	17.77242153777398	15.18825450311929	16.71402232873488
H	16.16767752149581	17.71510782305298	18.25739231340237
C	1.16291114044029	18.59088831354043	13.38842020881241
C	0.35263056555782	13.94285918835623	14.13700994861519
C	2.66896468865860	20.21290953288487	9.40636436740355
C	3.41923997904569	17.45184741420254	5.58954290596023
C	3.72254427504997	5.71620035310609	10.80992719633902
C	5.81432153021269	3.23396512898037	7.31157038364174
C	6.33555859112541	4.86578737245628	3.08983144408826
C	4.84297062599605	9.21683386582928	1.80429545766264
C	13.57246611863866	22.79424862543566	11.20222916056939
C	16.04160475633788	22.85038238092548	7.11926556637050
C	18.82655381290323	19.46990938928420	5.86595735890295
C	19.49081680595019	15.55983686520733	8.52762172451456
C	9.49028344918207	13.42143362282661	19.91859208649569
C	10.50641384858161	17.97274767249811	18.87973725872229
C	11.53375315965307	9.91501147691102	17.84701767570693
C	14.97405639443032	10.46566631018196	14.58857993147633
H	0.55295159727824	18.92788730434836	15.32977085415440
C	1.90511093955932	20.62347806273165	11.89135907924393
H	0.71815768621289	12.18016549952209	13.09709816887994
C	1.86470376264701	13.81247575059947	16.61596094516177
C	-2.50356611963174	14.09289580860426	16.68553726117592
H	3.22126589254792	21.81893458717523	8.23715620406184
H	3.58103037396727	15.41624292804191	5.20839894001659
C	5.99682489378105	18.62953264972450	4.94942114511811
C	1.33663439557428	18.53590493678556	3.86283332540331
H	2.94402559327975	7.62830289411103	11.04903301115968
C	5.93210434136339	5.47014921881039	12.68390577907705
C	1.61737814295158	3.80297668254136	11.42755754192024
H	6.09306011985307	1.71157317028926	8.67554731176590
C	6.66620038885751	2.92827712629865	4.83936129989295
H	7.0243729016704	4.62147702025266	1.16107264195754
H	3.90059078838782	10.81363868164189	2.74344732141935
C	3.1686075556033	8.37012622130120	-0.41926181358160
C	7.42713184357115	10.17021667348225	0.86772139070451
H	13.27137978990624	21.46039796187628	12.76741113936755
C	14.62916171298287	25.26820486099038	12.31590132413440
C	10.97821598747130	23.23705429431136	9.96679226389784
H	15.17743161132563	24.68121248798489	6.72114217822411
C	17.72755513553946	21.81175491506690	5.38492729399728
H	20.13362560834519	18.66032295299517	4.49026904183360
H	18.76871082350008	14.84459410006505	10.33990031261608
C	18.71212310840479	13.65052183323627	6.47571953209833
C	22.386534251040396	15.75977152268825	8.73053490688502
H	8.13872948980323	14.12276744165698	21.30959474705127
C	9.79896422576656	10.82725506470771	19.60385143029043
H	11.62108082879809	18.95621968939006	17.42724634253874
C	11.50405392316729	18.78708095828723	21.49221768479605
C	7.73896428646877	18.79155953007144	18.54325311344449
H	11.78470929814056	7.87931910121903	17.63407408928696
H	15.71785052460825	12.02150709679044	13.43055616260943
C	13.86717971022500	8.50877306922754	12.74873955387589
C	17.18723659447826	9.32010490582937	16.09922545357564
H	1.87317182476104	22.53754623496681	12.65857630072230
H	3.90373015188156	13.70305047245549	16.23812422010232
H	1.30423832657697	12.13676375043478	17.71246394389019
H	1.51728056955022	15.48280107192383	17.80301172807421
H	-2.96431584064906	15.80309463612745	15.77552726466264
H	-3.12046567437168	12.44934417600039	15.79997710562832
H	-3.62847622930229	14.14921976565764	12.93901178038594
H	5.98357927895597	20.69127136344241	5.21820895264297

C	23.10325481347251	4.08850315266805	26.86591464260421
C	22.03111552504396	4.63582911289783	22.27067064647646
H	42.12481209330907	11.08858310243204	27.71069424200397
H	40.95206914838131	10.00605484548133	30.67661060748384
C	38.9726788664110	7.44059187619775	24.29026281902143
C	37.36951114678383	5.75774333480376	28.33855285231827
H	40.61195952892364	14.41924238789096	31.65837975657062
H	40.60218974458905	15.30866081236824	28.40882985630429
C	35.35861488880023	18.05164071182815	28.65957836980361
C	34.86043397270208	16.36013403020329	32.97571878694897
C	28.61413815989192	8.07601263383594	18.04994851767814
C	26.59599180183607	11.68132349047415	20.22374665257890
H	23.23475843510499	5.62008891312913	18.40969636902524
H	21.74068510410621	8.14131339124088	20.07159129605056
C	21.45561386504898	5.20401023807721	28.64715320514266
C	24.22126649612122	1.70060041712452	27.30161885413980
H	19.99415222866676	4.82831518699761	22.62791593231786
H	22.40835510506507	2.65068572451758	21.74322425906175
C	39.03408292420785	4.96888423965363	23.34440706574680
C	39.88639342559033	9.61465579365116	22.63830685234514
C	37.43768574129587	3.33030643743977	27.28327684196536
C	36.62670620564922	6.06711143530427	31.10308917986188
C	36.24106723514171	17.81587768553855	25.930115552142645
C	34.13799096138651	20.26493757582938	29.44518862829081
C	33.64567762225990	18.61064611269306	33.66515961691249
C	35.18915271626386	14.27070243233103	34.92479853579306
C	29.97328732333932	9.79481601051523	16.56467683177041
C	28.92658927172789	5.24962651933608	17.59996870096803
C	28.03118936867951	13.31344612472758	17.81100138384498
C	24.66209573135312	12.78728819256527	22.046654443457810
C	20.27165678027189	7.78985287485513	28.22703820601562
C	20.94157816486262	3.87344939335939	30.87724519507065
C	23.64169297887091	0.44923234825830	29.56013913768908
C	26.01980525989541	0.46819208138584	25.42367388062309
C	38.25342943115558	2.9303298566080	24.81280718364084
H	39.68781793063354	6.46029751512533	21.41612514672181
H	39.42933642034601	11.37903412270799	23.63959669685739
C	38.53929296835917	9.70104912514472	20.06376163872655
C	42.77361602106340	9.50605102146563	22.26434172002901
H	36.85834568605124	1.71945024216896	28.43237474229177
H	36.43118167935601	8.09884376600076	31.48787350971940
C	34.05958208218798	4.85085094457059	31.71067613322950
C	38.70481706072925	5.00504212959315	32.84949229229622
H	37.03216116717908	15.91006705919620	25.68176112178558
C	38.32872732865692	19.74670047867986	25.30794539226909
C	34.01940204424272	18.05254001683890	24.06893968159449
H	33.83773446411057	21.78892748176762	28.08760314869851
C	33.28934759236953	20.55158935869874	31.92086117150543
C	32.95859251578370	18.83924406265364	35.59284166943523
H	36.14948803816335	12.68991937880781	37.97686736791497
C	36.85532481288110	15.12548006550352	37.15144630783631
C	32.61694424511081	13.28236675174347	35.85797100516928
C	29.70654611907962	12.39014806808750	16.90215120070837
H	31.27724458601782	9.08556646374077	15.13306510845366
H	27.89611490510481	4.27148252725772	19.11713829727884
C	31.70154234112270	4.40011869723615	17.74384874948114
C	27.75565263578961	4.45681304853258	15.05288277212131
H	27.81009188234443	15.35079814944637	18.94025864777163
C	22.42074081971276	13.94434012434345	20.58598988616023
H	23.93846297091538	11.23737130345688	23.25595285828167
C	25.82106577237046	14.74210910014646	23.85891572161002
H	20.94514524411136	8.48254094022789	26.38751845924432
C	21.15506738155583	9.69288657352300	30.24214661618170
C	17.36778479997398	7.64289972943730	28.12309075659328
C	22.01484309478688	1.51500537624583	31.33417902732014
H	19.68268220877678	4.70546958862997	32.28418045557492
H	24.48905091513383	-1.39329694087774	29.94020454705993
H	26.30412993043084	1.79736716110406	23.85143585439818
C	24.91135525307614	-1.99442178356836	24.33585789845089
C	28.63385630819688	-0.00307929262192	26.66072148902138
H	38.29737304014452	1.02028236408037	24.03629874573170
H	39.00613757477485	8.04019558909350	18.90367770324119
H	39.12969539387321	11.38846976395058	19.00159605710432
H	36.47734764864281	9.75936518404393	20.30008876300089
H	43.79460975795092	9.47283200830167	24.07347125701002
H	43.43239940256930	11.15317262684882	21.7956625756734
H	43.31999397030383	7.79684803806615	21.21297357794928
H	32.55856481839083	5.64892919544053	30.52010627284581

H	6.47440646616420	18.26219568135844	2.96057771886438
H	7.49892343150627	17.81881733946265	6.13017988828194
H	-0.51904636971725	17.68484041337399	4.25599624848839
H	1.79681089663790	18.18737433430489	1.86526727960217
H	1.14629384357996	20.59034497692597	4.12017520535390
H	6.78605977946061	3.57572698604431	12.60357647932556
H	5.26584162987879	5.78131490559086	14.62833514911772
H	7.40209845995270	6.87319076857697	12.26701778023545
H	0.00274939560070	3.98486834020721	10.13087032267831
H	0.92405320931206	4.08396294754379	13.36769605059157
H	2.31405594624335	1.84935884201574	11.28456786956995
H	7.59748166335098	1.17615284919961	4.27744458822657
H	4.04128121481980	6.80025232448350	-1.46683172686931
H	2.88645733903784	9.93705067237660	-1.75671751719563
H	1.30044048795040	7.72852134614164	0.22684008758074
H	8.58824910670509	10.82615034246118	2.45825631997688
H	7.17575373758246	11.75308621535844	-0.45656264139398
H	8.46948470722787	8.67210348491574	-0.12971749514236
H	16.46771648708752	24.97551340306536	13.24108415908761
H	13.31429330039537	26.05345487047088	13.72218945851696
H	14.89987978388429	26.70224818723999	10.83502728526038
H	11.10769932839223	24.59673519474763	8.39825289447973
H	9.63804247241128	24.00245714173003	11.35952064854215
H	10.20689051819091	21.45732740632755	9.23022840181645
H	18.17985725218943	22.82901710471876	3.64871588597662
H	16.64644070354598	13.47435686687217	6.38368490204949
H	19.51123190535890	11.77627399094833	6.89071285763653
H	19.40452798277568	14.23073956762568	4.60236518145695
H	23.22506548626863	16.42451778726143	6.94777387583363
H	23.21575494161729	13.90207466729916	9.15997011737352
H	22.96174593722179	17.08500684677660	10.22473798303827
H	8.69582041543406	9.50984703515985	20.74456328680715
H	10.40367119817694	17.90098798409273	23.01791956036020
H	11.35588519380242	20.84863393045752	21.72105228674183
H	13.49228657398196	18.24760153762746	21.76970904328298
H	7.01809355440213	18.22422449221991	16.68039250712768
H	7.57394550921876	20.85765245382951	18.71587644798513
H	6.51502857484197	17.94349369516325	19.99447562484719
H	13.13047589365558	6.84305399159953	13.75233377626974
H	15.34033784855518	7.84649053637058	11.44080884034339
H	12.33233141887072	9.33288945789001	11.62109137551653
H	18.03757765418671	10.70143945650325	17.39930773691630
H	18.67183248342338	8.64629699137341	14.80935977008619
H	16.55503503116357	7.70094356302215	17.24060728929220
Compound 5			
Pb	32.23950713569416	8.71698054992411	24.08426394362301
P	33.13698381262326	11.57589821482874	28.04728900861038
P	27.83708710101098	7.80322160341471	26.18898136854555
C	36.44057056641655	11.93176727122505	28.40333119386708
C	25.72087830266451	6.73096897655792	23.83043305390355
N	38.48295309163233	10.43796896634167	27.72042385193681
N	37.41424826018526	13.94057617364973	29.76862666081055
N	25.54268518600436	7.19095760275388	21.25778978904307
N	23.63421493266119	5.29102224473219	24.47294508395244
C	38.39727473072711	7.94789946290128	26.65597677809303
C	40.81422620632411	11.25114809902994	29.00677572704849
C	36.02575508620293	16.15565435488152	30.49243395914744
C	40.18320722103709	13.95555569987669	29.80967731068468
C	23.07539975701283	6.38785436447049	20.24678495517568
C	27.03910803273342	8.91256498273479	19.79591261840424
C	22.13540384246326	4.54608101642326	22.26574885778146
C	23.25332233466165	4.05343337504987	26.85632522691518
C	39.26161141033922	7.61786072117437	24.14444829040875
C	37.64695227213262	5.85971051782045	28.15583991868256
H	42.44766772783264	11.14816100688462	27.73125186600038
H	41.19919608610477	10.02218257676698	30.65049906103371
C	35.12582708996255	16.34608465824559	33.00013037991295
C	35.71210915751017	18.15246119752703	28.74289679840661
H	40.90413319379564	14.42222993792311	31.70088802707406
H	40.93619229606001	15.36661286596707	28.46638479601457
H	23.28271826663191	5.50272403369294	18.38130377670938
H	21.80730999944130	8.03389837946115	20.04501806858011
C	28.68429785572858	7.89530486478544	17.94605774665526
C	26.72524338972151	11.55736039306703	20.07744728212335
H	20.10103660175134	4.73239613986655	22.64143025180735
H	22.51598496651476	2.55790401711077	21.75094947897369
C	24.39136609115697	1.67894263935580	27.31307648077492

H	33.55739766719533	5.20304519646508	33.69605409843070
H	34.10125565988005	2.79075005970761	31.43350251048151
H	38.92615546246532	2.95429034131319	32.58711652601419
H	38.21662508705434	5.34028915610656	34.84255156575961
H	40.55289854214706	5.88308885722255	32.48094718011598
H	37.61894870111513	21.69463950934415	25.46339370405990
H	39.01270111895258	19.47895238883153	23.36256619850599
H	39.95207485653317	19.57066362098951	26.59441196690589
H	32.55678033224005	16.64543096004036	24.49889156112657
H	34.67432191213437	17.74215512376340	22.12039280512189
H	33.15909575920816	19.94392892739602	24.15215982162747
H	32.34029087850267	22.29104783284928	32.49223903576472
H	38.71388631171012	15.79558963288413	36.50662297878451
H	37.15993296607992	13.55424675482340	38.47885364408821
H	35.96368494895368	16.67727204717437	38.20992200185314
H	31.55687643538765	14.76361554403992	36.86187697791328
H	32.88753781630653	11.69704110476289	37.17548382249672
H	31.46324666338235	12.61960646257781	34.26440869981478
H	30.79687279867705	13.70055099594026	15.74133297351652
H	32.83431175447765	5.23325906436509	16.21242169276060
H	31.83097547456832	2.3327255381934	17.56091654934135
H	32.56155871077197	4.95527289718657	19.55100071274468
H	27.87022260275246	2.39540413203158	14.80539796206965
H	25.75918434706034	5.01464540330276	14.90570426720092
H	28.76450766890799	5.34251613070924	13.46452085691244
H	23.03518444548109	15.56165103005255	19.43245411527013
H	20.96874575988446	14.62351767833351	21.90953283414821
H	21.53508018509940	12.56824987130574	19.30430426393986
H	27.36604556808953	13.90837156318696	24.96182533615338
H	24.37761489651878	15.4214127318457	25.18663954403542
H	26.55615742159056	16.39661929152454	22.83305287407184
H	20.51746966812144	9.13223702104049	32.14085701334986
H	20.37586902971455	11.57985455249021	29.84709898104285
H	23.22553683977834	9.83155880927856	30.26267702926029
H	16.71861265550823	6.32180204278753	26.65578829382652
H	16.55876391601412	9.51366515079836	27.71212974206957
H	16.57720514370582	7.00222401165699	29.93629869587944
H	21.59045138093983	0.50681106144783	33.08268022560834
H	24.64956329896258	-3.42182939455120	25.82477169598813
H	26.18929854354981	-2.80004993758716	22.90709234118146
H	23.05987658174734	-1.67935727111754	23.4445357549723
H	29.43538547469343	1.76919621262423	27.32976504237332
H	29.93832274192989	-0.78189526253279	25.18733226206993
H	28.52196163771247	-1.36280566869378	28.17661790441637
Compound 6			
Sn	7.75100183992763	3.69245652232932	34.84470827915018
P	5.74561151533685	8.23207672846342	33.56669695031113
Cl	7.10520085910211	1.56495953642423	30.65830380907629
P	11.50802530296127	6.79559725243632	33.23988172644616
Sn	9.52508998979631	10.65254742502031	35.87284493108092
C	2.72444702775586	9.11924533947050	34.78631547706863
C	14.52029959567129	6.15790530990551	34.654023805081661
Cl	9.38001194903921	8.09568352959281	40.00008410509824
N	0.66293540165288	7.57384047219968	35.01024555813190
N	1.95066939254525	11.54867204848241	35.29743512542087
N	16.36627067259699	7.94002869371387	35.00383545610261
N	15.50461231445207	3.85506980426957	35.28672426218387
C	0.58951734422818	4.86953905481783	34.75772006918282
C	-1.60375465330523	8.96304825086441	35.83387365529175
C	3.42675114871126	13.82073602511428	35.13867272097602
C	-0.82516152041374	11.72031385146307	35.45661700045235
C	16.26406281305463	10.59900311594860	34.48263913069923
C	18.81470726428177	6.81296448301808	35.69674718914831
C	14.34429465140949	1.40805579807583	35.05272392486089
C	18.12713410695174	4.04725967862341	36.21596533762973
C	0.75317045165382	3.35402874697202	36.95613771833110
C	0.16833998954939	8.1051332938801	32.33934435766592
H	-2.03215569332002	8.53205948172827	37.82628260384507
H	-3.24612008460369	8.42112809085482	34.68771542861263
C	4.05537455855431	14.85263005886261	32.75078359643865
C	4.06712957125584	15.07187650285591	37.41822465656372
H	-1.59192358418108	12.52292995340649	33.69121505477427
H	-1.40003300765835	12.94400081610910	37.02872351543093
C	16.56053701268552	11.49904696060693	31.98631994663620
C	16.11596775986517	12.26804134660320	36.57613132629830
H	19.60887343073058	7.77351370380137	37.35695924467704
H	20.16193285311689	7.02051701699167	34.12014160480273

C	21.61106474088875	5.17800720706146	28.63668344889073
C	40.18944925285414	9.82282229399882	22.54291131609094
C	39.30382601917524	5.16654595931687	23.14406146748020
C	37.69601711700562	3.45506252393438	27.04804909300248
C	36.90438983884000	6.11817417605871	30.92585942622041
C	35.39595737745130	14.19731483429800	34.89274187563402
C	33.91242901752029	18.58489578292999	33.72611197988626
C	34.49037590712839	20.35117469486642	29.56658435443692
C	36.63484231978471	17.98259117904889	26.02172230068623
C	30.05916602467576	9.57493860530480	16.42918806298231
C	28.95133002031853	5.05900894075108	17.52808725144059
C	24.81557249636110	12.71413658950719	21.89383028579512
C	28.17177681544535	13.14904790920788	18.53212263767251
C	26.18346298510433	0.43669887375731	25.43567924264659
C	23.83926376470484	0.45122443808158	29.59127392502758
C	20.40631325959716	7.75056953914451	28.19528805445440
C	21.12328856965188	3.87091671996090	30.88658219108977
H	39.73525497362314	11.56552366594540	23.58201847983060
C	38.85685183612585	9.97049859082607	19.96378709136583
C	43.07789009822710	9.71113811468658	22.18002915665546
C	38.50996448276297	3.10233053654542	24.56915947664938
H	39.95488267179770	4.87451560523002	21.20893160373551
H	37.10479602792974	1.82373803681322	28.16190059995369
H	36.72568041569264	8.14347606946982	31.35041509063435
C	38.97267408068198	5.00212389540642	32.65041820277170
C	34.32770004579233	4.91094495169278	31.50984669737670
H	36.38139607357215	12.64533497264513	33.92338252931238
C	36.99606304662972	14.97639852590969	37.19350755258530
C	32.79477053077075	13.18713682234374	37.1647334313201
C	33.59977521472160	20.57580635529775	32.03404697876740
H	33.18982721479335	18.76378750107609	35.64975732183819
H	34.22300003731193	21.91336943527892	28.24595026129261
H	37.42667488837818	16.08164765561553	25.73961738992393
C	34.43952787984682	18.26623865115036	24.13596256526926
C	38.73348271710940	19.92418754321108	25.47667817625288
H	31.34543123299222	8.82813302794568	15.00048762378888
C	29.82757532321537	12.17845256040516	16.72952794550573
H	27.92486226522393	4.11535473600243	19.06968511104737
C	27.73839047926594	4.25233253958555	15.00487307991947
C	31.71445373944052	4.16736350597550	17.64566451060611
H	24.09524391042507	11.19350335287195	23.11134637841138
C	26.00314051452118	14.69948222827329	23.65016037085119
C	22.56853504658976	13.85325722830193	20.42762999709326
H	27.97768099616290	15.19197876218759	18.73315949831167
H	26.44644691483483	1.75054600662917	23.84677416055113
C	28.80915966169995	-0.00412110780965	26.60464467125984
C	25.08298067450332	-2.04531070255073	24.38450797273110
H	24.70317094265151	-1.38029453120481	29.98714295806498
C	22.21781382879615	1.52650547644374	31.36459121613951
H	31.05254932436009	8.42092973074772	26.33783264963240
C	17.50228567836147	7.58614329492642	28.13090035167454
C	21.30517443240262	9.68619060580775	30.17232805565749
H	19.86947987515380	4.71131119940408	32.29307739548145
H	39.31747434503432	8.33163115355734	18.77082160061114
H	39.46130051104408	11.67621344231258	18.93976358892508
H	36.79339522706597	10.03847862175725	20.18489382864278
H	44.08761305573359	9.64057921470994	23.99416197811029
H	43.74837980002897	11.37684866781910	21.13148052883554
H	43.62419775683792	8.02041804168511	21.09906913843788
H	38.54061682602412	1.20902808038441	23.75200607769210
H	39.17337763033638	2.95458802559606	32.34871265239353
H	38.48774220824581	5.30345288820497	34.64964313930214
H	40.82929623080049	5.86871532864838	32.29868419509923
H	32.83014415990385	5.75059557363562	30.34328476826614
H	33.83267923871718	5.22125544512311	33.50399261796591
H	34.34951392540514	2.85742665713086	31.18522778014902
H	38.87588661048701	15.65782679380127	36.62303074431920
H	37.25538362395733	13.36349538386984	38.48021649526896
H	36.07814423813480	16.49796272196603	38.27314890696510
H	31.70876329515189	14.63925182273031	36.73535523223637
H	33.02142168047715	11.55894802689350	36.98961998659712
H	31.68838333366119	12.57983667149928	34.06861656833561
H	32.65049430160897	22.30484782694059	32.63601362680825
H	32.97359668168308	16.84625268020956	24.51052427741745
H	35.12234027709653	18.00850950039269	22.18894438569605
H	33.57465097653902	20.15357057131018	24.25643825737452
H	38.02479650284892	21.86924537995723	25.67004794039392
H	39.44507280611939	19.70383331164828	23.5351514936857

C	13.46628198121215	0.17056086671488	37.25829601385425
C	14.31335199389217	0.20942740206586	32.65984322768656
H	19.34816490329143	2.70842983094610	35.20223956145944
H	18.20508707774431	3.58436352772691	38.24115843866832
C	0.54422570791085	0.73040278911962	36.66313473323591
C	1.03051183496783	4.46920813021097	39.59914354634411
C	-0.01198055380589	1.17685948315774	32.16060595361566
C	-0.19304576658000	5.43835030056238	29.99174731574637
C	5.45692939017454	17.09846740060621	32.70538470938868
C	3.15703988278498	13.70821499260958	30.26557000196660
C	5.44107962467605	17.32975465245483	37.25408990587423
C	3.21899729316864	14.12112125774001	40.00211500702626
C	16.65744317895093	14.12165487937268	31.62206959381921
C	16.87915845703836	9.74967952541689	29.72454233756244
C	16.26231643593188	14.87093664380598	36.10443200069821
C	15.83527985143870	11.24712608696428	39.18419631182635
C	12.49351414537252	-2.27843093550362	36.99598817306102
C	13.62861972871421	1.35160778467437	39.88234589060323
C	13.29558526738008	-2.22861328091187	32.51208160892535
C	15.45221640930028	1.41524293214481	30.30563076476150
C	0.17950586552129	-0.35190934313126	34.29322771331754
H	0.67964133587850	-0.48339750405361	38.32417251350670
H	1.42590897247270	6.50066281836718	39.39481172436626
C	3.24729391855541	3.33008151671777	41.08943866896644
C	-1.45045968469817	4.16829072285767	41.10231972329252
H	-0.28447888072813	0.30825768308931	30.31239088424445
C	1.32992015188312	4.49668455666863	27.70553789047619
H	0.49723579041153	7.34607893970198	30.44365894283677
C	-3.02289058502114	5.64079221672855	30.22068241133919
H	5.98707248148844	17.91551282300639	38.8808070684554
C	6.15693079880686	18.32368295622229	34.92715913124287
H	2.36100729274157	11.83267925879394	30.67407457675205
C	5.3195595243993	13.30731594379362	28.36776374896863
C	1.05185493122792	15.34880854626939	29.09241215930759
H	5.96778356417801	18.31715168925483	38.98544624987427
C	5.39792100544888	13.90055467607709	41.91138718873171
H	2.43366372792688	12.21360366946121	39.74066766679351
C	1.11484923247937	15.83182929858132	41.07640033766383
C	16.52307881954929	15.78994455414555	33.65349384827986
H	16.86820014361072	14.86591076947093	29.71045286678218
H	16.56081249238676	7.80291973392871	30.37793043098428
C	14.91963065134744	10.27448898826114	27.64420925357185
C	19.58682021473178	9.91090077857926	28.66148565551499
H	16.13520149878981	16.19982394159348	37.67386332187017
H	15.02218938741268	9.35725427163972	39.26534686338970
C	17.79618354418644	11.82281450563162	41.23044614266109
C	15.17135252051811	12.88318387979752	41.42810656587570
H	11.78872278664677	-3.26429639671287	38.66372839207833
C	12.38988569731039	-3.46372577372576	34.65048773216249
H	14.08630080770293	3.36613502467078	39.64613360964282
C	11.11778476744667	1.22756427012641	41.33832529142180
C	15.74082938501695	0.09125634318066	41.44950447916079
H	13.20566586643246	-3.17716990175328	30.68249268589481
H	15.70829783320799	3.44130495605932	30.69119690621710
C	13.73342205730302	1.20752964508145	27.97403099921334
C	18.07563557748543	0.26977636215014	29.75187757777591
H	0.05287577476322	-2.40102225974206	34.10423195256366
H	2.99182470984041	1.29107692912390	41.40148688022504
H	3.39587723861514	4.24020138793044	42.95122569646891
H	5.04808521554149	3.61718613833559	40.09927077904580
H	-3.07999966943608	4.97567674932158	40.09614733959773
H	-1.29961653257458	5.10308737276743	42.95301989312190
H	-1.86697415129171	2.15895832890868	41.43781157672610
H	3.33453744703935	4.25303792602792	28.18172404409074
H	1.17201039237638	5.86005313467115	26.14365807252492
H	0.61355621745126	2.67461221516862	27.00701667421387
H	-3.79647620940072	3.77398248118682	28.82957162391599
H	-3.29569706519993	6.89350819961735	27.68345979271733
H	-4.15202810161507	6.38641337334265	30.89846738802028
H	7.24709789913364	20.07202598699010	34.84177125279161
H	6.19201500766349	15.10767383918537	27.80174585979952
H	4.59624763909899	12.39596830018690	26.64645806624857
H	6.78709634649130	12.08137943470662	29.17275672048991
H	-0.53946307670964	15.61712241968055	30.4014546891729
H	0.32321224988553	14.46148965577114	27.35981637532467
H	1.76959431570495	17.23371093716705	28.58812413474809
H	6.86693305634390	12.58898702378425	41.25709162835150
H	4.67644177894872	13.18130704318701	43.72304200483867

H	40.33772286137745	19.71303035141731	26.78170930392065	H	6.27574505827236	15.74825094804137	42.28278029751944
H	30.92690799022132	13.45756069388120	15.54256687625324	H	1.84265543455662	17.74131330621256	41.46043073969097
H	25.74980979419381	4.84042485491316	14.87378164584078	H	0.39167442301018	15.0575300053137	42.86452478559458
H	27.81682643834024	2.18642627916122	14.78280916263392	H	-0.48355562315213	16.03422348152106	39.76365944588655
H	28.74262957734637	5.10155907434284	13.39387063283951	H	12.99211588097707	10.07454923113735	28.38479835293829
H	32.83914744865918	4.95770640938504	16.08581969429630	H	15.15243276103498	8.92228286203079	26.08362501554638
H	31.80875692825045	2.09577862493113	17.49385997525402	H	15.13387402078988	12.18630498864714	26.85525954371041
H	32.61214269515060	4.73340049099570	19.43077197665468	H	19.98786122781223	11.81077459428508	27.91831710286274
H	27.55382681350325	13.87890527832474	24.75784325982208	H	19.83513783032999	8.55641569421864	27.10446303118827
H	24.57645944000181	15.41578604342667	24.98097285816212	H	21.01343340176190	9.49471226344116	30.11404099343279
H	26.73638607598006	16.32929765214815	22.58735829010129	H	19.31514882392549	13.11571457241736	40.71384690271995
H	23.1820883535642	15.44115852266265	19.23348243056240	H	18.35172276353922	10.29738986600984	42.49890191578764
H	21.13292213517941	14.57047441322185	21.74904397321178	H	14.91820240314120	14.90537467452069	41.13635334365959
H	21.66246945138493	12.45481615060059	19.18514122901268	H	13.86901940612847	12.05582673079509	42.79016556247232
H	29.60098222763121	1.78124812103386	27.30609240285473	H	11.59600714832674	-5.35939947632358	34.48653405553215
H	30.10983276050536	-0.78699503705457	25.18382094282240	H	9.58736872572278	2.13482078469275	40.27236534633950
H	28.71874619805512	-1.34960473393004	28.18814830711469	H	11.30022014713359	2.22212723614197	43.15243363767544
H	24.84190017587438	-3.45730646936768	25.89168954921466	H	10.56510368863357	-0.73500162276461	41.74402837260637
H	26.35474442928957	-2.85946027288733	22.95500934398703	H	15.28061838906172	-1.90150765249463	41.82600715653501
H	23.22256864902104	-1.75223914413966	23.50459829691806	H	15.95611526023120	1.04889666146477	43.28228509638308
H	21.81378982747115	0.536597211119696	33.12831199229743	H	17.57765933502186	0.12402462463246	40.47810874666538
H	16.84197833421398	6.23834830647686	26.69315605500065	H	13.53851511638685	-0.76223899103688	27.33804583366958
H	16.67755327885433	9.44570803899178	27.70083097356476	H	14.55423321255734	2.28465514126794	26.39688155409543
H	16.73798750547840	6.97035472933449	29.96390398191286	H	11.83294606857796	1.94107847880284	28.36899317649413
H	20.69647885839830	9.14712318607468	32.08678877922910	H	19.37148915779906	0.46517301099119	31.36587970150163
H	20.50930746431845	11.56303106711259	29.76255122986311	H	18.94575812036463	1.20267790768591	28.11027361619323
H	23.37490522882241	9.83685745267111	30.16263740054005	H	17.91684897338124	-1.75857565859221	29.32288871668218
				H	16.61526120485187	17.82360253826446	33.32378221437226

Compound 7

Pb	-1.73707218460351	13.72689281418381	22.22252750388184
Pb	5.09288179439411	14.31674210989176	19.39868521229349
Br	-1.12472595915380	17.31978209225266	18.30035493939988
P	2.94019866807519	14.74190070779402	24.23711917873046
P	1.60773708755636	10.37508383077781	20.07886856851317
Br	9.40918492650670	11.67986776298271	20.71744482957076
C	2.90949004104662	17.76246130173116	25.73792927086903
C	0.28948614580521	9.03550173849584	17.27560419520668
N	4.88260165364861	19.43601816349175	25.81368377919332
N	1.06208642561952	18.65391510053790	27.34606887154337
N	1.54509716216864	8.56327093427419	15.05811344762994
N	-2.08035136769023	7.98007039876282	17.07941093636384
C	7.21116925050687	19.31473137961342	24.41816655886262
C	4.33643988391311	21.62929233820388	27.43693605817305
C	-1.27129874631050	17.43728959756718	28.00634280683900
C	2.00995593454457	20.75467880414215	28.91066760334210
C	4.12471820214791	9.16996632654425	14.44877573971920
C	0.16656050626641	6.74272114448179	13.46489833277566
C	-2.49969709358978	6.83135153419172	14.57498846322233
C	-3.98828074046594	7.86248504023115	19.00387246984920
C	7.46208105720243	20.73461490145121	22.16303040780691
C	9.25719196403330	17.93662723568304	25.45051707525740
H	3.94097316468493	23.31181047731646	26.27379898592490
H	5.95692069629523	22.05289425293524	28.66125774515692
C	-1.26701420500451	15.29493626018079	29.61300204889515
C	-3.56154204359781	18.53948165991873	27.15554026316335
H	2.49797235396219	20.06311895769500	30.81757390050426
H	0.57597684707884	22.23928804170915	29.10679013588683
C	6.07840416633126	7.50539634146651	15.19573472711768
C	4.60703145320327	11.31612521156194	12.91999208714606
H	1.03184155052196	4.852468577110315	13.62318050511117
H	0.22840401920089	7.31693529712532	11.47447553839958
H	-3.77166906106826	8.01063277547444	13.42726108334255
H	-3.35657238302769	4.95105419400264	14.77369028457197
C	-3.69484820763640	6.13839123638999	21.03255178985684
C	-6.19798940077143	9.35806560258519	18.75258019132777
C	5.35243816170133	22.40158752701198	21.12465164411259
C	9.80687850736078	20.68669456582039	20.93083564775189
C	11.54979008813553	17.94873541196866	24.12944835797780
C	9.06238944153939	16.54230224518099	27.96184882813777
C	1.12920799705555	14.25289627434406	30.82480427756004
C	-3.59815852498577	14.19311724890861	30.21673377520660
C	-5.83705415156687	17.37143821288863	27.84543342313894
C	-3.64136310310176	21.00325954126118	25.66283420559959
C	5.58753454550978	5.09814313018074	16.69848764067029
C	8.54960268605067	8.08120472054958	14.44279615210562
C	2.4959343217507	13.00196202869767	11.91491832513185
C	7.11718791793199	11.79339407820132	12.22301214757679

C	-5.60952666100697	6.02947164724239	22.85667130224383
C	-1.48091703594810	4.30720234078233	21.22042074538719
C	-6.66369649430024	11.09218198250953	16.49717691554659
C	-8.06646358788319	9.13936344928671	20.61822217345953
H	3.60940207907170	21.95014502432701	22.16484764853733
C	5.97466065473847	25.21856512301033	21.55222536143345
C	4.80062602432382	21.92934449318672	18.31316345770899
H	10.04827695322338	21.75451889496996	19.18385658173207
C	11.82644313962310	19.29984617708362	21.88952534211351
H	13.13790752494697	16.85734329193660	24.85752387556930
C	10.10815094583973	13.83589644742025	27.83569811082840
C	10.38148260585003	18.05598293751073	30.07468321493507
H	7.04549172541154	16.39816766863931	28.44131718468162
H	2.75754327609881	15.14521731917240	29.89411518039434
C	1.42388234654718	11.38632581420980	30.46296492689112
C	1.21031285662994	14.94280524809737	33.65642630341146
H	-3.63645130221091	12.52541133812121	31.42790391659454
C	-5.86239872432603	15.20241633667199	29.33205855632178
H	-7.61940797456015	18.17898510959872	27.19701550470376
H	-1.70061330580309	21.42953644085946	25.05125120306835
C	-5.28458256138968	20.85182001179982	23.27192489002626
C	-4.56616961421847	23.18265945179511	27.36694196376346
H	3.58884654837150	5.10365318623762	17.27256748514922
C	7.16681400529326	4.95446644790639	19.13334651905305
C	6.04558252399496	2.74116858225784	15.04539288858858
C	9.07202646661304	10.20272528858240	12.98128775141447
H	10.09472546058189	6.85418893736974	15.03810459446036
H	0.80681827827054	12.65849020743773	13.07580699100823
C	3.09662197571829	15.83674689162601	12.09046435328293
C	1.86252207704988	12.30475785131674	9.15386520977018
H	7.54585237287638	13.44253634797218	11.06362058688580
C	-7.77236218451482	7.51571460770184	22.66524432730140
H	-5.41038421116095	4.72932048100020	24.44425550421106
C	-2.32952956229154	1.61741789398821	20.48578747637635
C	-0.22909213370782	4.31673534802857	23.84080037528220
H	-0.03410620834863	4.91423362580618	19.86211045138756
C	-7.66241439818888	13.71749372417160	17.24029571282425
H	-4.84160961646659	11.38821507427537	15.53897282377654
C	-8.51931837522079	9.84247225559934	14.62294434325909
H	-9.77825555267563	10.27752402586923	20.46635980701619
H	6.38383856463611	25.63827597616251	23.54579173485185
H	4.38581681839867	26.41511422663244	20.94689542742015
H	7.64627366279146	25.77736089831446	20.44868077168754
H	6.46096358983088	22.32785108230936	17.12799375113137
H	3.25711065042005	23.16338467178775	17.67248930614512
H	4.20155026272010	19.97204105695165	17.97404484701046
H	13.62399897980198	19.26375489381514	20.88106314297927
H	9.26160035819621	12.77059107144234	26.26955192551705
H	9.71086555977426	12.84033364858923	29.61701753556707
H	12.16977177434497	13.82317868442136	27.56773960453440
H	12.41694589838344	18.23685625722881	29.69060022531628
H	10.16300439100772	17.09585065380914	31.90616433821915
H	9.61047064934930	19.97857246181168	30.25807427527235
H	-0.10391790345581	10.32944429118875	31.39596639074426
H	3.21983381713445	10.74466839488428	31.28728401706946
H	1.43895817791278	10.89962476797880	28.44619012146585
H	-0.34991603351836	14.03630602981900	34.68893934875165
H	1.05067474478407	16.99258824941955	33.96029649931265
H	2.99466413459389	14.29937726565301	34.50643190355268
H	-7.65419706448989	14.31040811167365	29.82820250571661
H	-4.58129962967956	19.42029281614890	21.94454053250284
H	-5.25604000684842	22.67904510001983	22.28245299252323
H	-7.26791873757098	20.42503827251765	23.72751291446799
H	-6.54300054784433	22.88141406353111	27.93806372003334
H	-4.47080424409425	24.99196804701574	26.34763284971409
H	-3.44220889852168	23.35584352418805	29.10578849278211
H	9.19812923266460	4.82553078708706	18.71383721694512
H	6.64164612718591	3.25979316886062	20.21794877391887
H	6.88249477982251	6.62998066381217	20.31992747720583
H	4.91071007714749	2.77206463315177	13.30426674302466
H	5.57448190810699	1.01206453882722	16.09934003407731
H	8.04269448433578	2.61289454879922	14.48241663417398
H	11.01558353483261	10.62767619976316	12.44135274198386
H	3.56549496323432	16.39902515500087	14.03239711540518
H	1.44232616279694	16.94779695842830	11.50553688076553
H	4.68038274423668	16.37022838692786	10.85345204573685
H	3.48796767185599	12.68105103208837	7.91274167945510
H	0.25807189955449	13.43386602011596	8.46599474828949

H	1.37515212103854	10.29640415142474	8.93948028658452
H	-9.24214970579195	7.39220646672934	24.10656185296061
H	-3.76692556213445	0.89931429927369	21.80556810478517
H	-0.71351017842353	0.31064092453532	20.53119897581483
H	-3.15071055728313	1.56213257213018	18.57728491854501
H	0.41282608413412	6.22533249737822	24.34047408673963
H	1.42909703075127	3.06515124364353	23.84216043704385
H	-1.52205895340212	3.63922354885333	25.32108836230837
H	-7.79560685153329	14.92023699558082	15.55236524923396
H	-6.3968532332542	14.67343150598804	18.57741682163795
H	-9.55934596373749	13.61009457351739	18.08293963602333
H	-10.39523644430435	9.63341677453028	15.49566569664859
H	-7.90087450738263	7.95054431231441	14.03218170432350
H	-8.73814406314894	11.01716835213855	12.92196617055979

References

- 1 K. M. Kuhn and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 2075–2077.
- 2 F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H.-F. Grützmaier and H. Grützmaier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 8420–8423.
- 3 F. F. Puschmann, D. Stein, D. Heift, C. Hendriksen, Z. A. Gal, H.-F. Grützmaier and H. Grützmaier, *Angew. Chem.*, 2011, **123**, 8570–8574.
- 4 P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroño-González, A. Parkin and S. Parsons, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 4820–4828.
- 5 M. Balmer, F. Weigend and C. von Hänisch, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 4914–4919.
- 6 M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmaier and D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 649–658.
- 7 M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, H. Grützmaier, C. a. Faradji and P. G. Pringle, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 5999–6003.
- 8 O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend and C. von Hänisch, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 7620–7623.
- 9 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.*, 2015, **71**, 3–8.
- 10 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 11 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- 12 F. Weigend, M. Häser, H. Patzel and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 143–152.
- 13 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 3291–3305.
- 14 TURBOMOLE V7.3 2018, a Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989 – 2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; Available from <http://www.turbomole.com>.
- 15 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 1986, 8822–8824.
- 16 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, 3098–3100.
- 17 A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, 5829–5835.

Novel group 13 phosphinidenides $[(\text{NHC})\text{PMCl}_2]_2$ (NHC = SIMes, SIDipp; M = Al, Ga)

Markus Balmer und Carsten von Hänisch

Der im Rahmen dieser Dissertation erstmals hergestellte Präkursor $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ zeigt gegenüber dem bereits etablierten Präkursor $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ andere Reaktivitäten. Um diese Unterschiede weiter zu untersuchen wurde im Rahmen dieser Publikation die Reaktivität gegenüber Trieltrichloriden MCl_3 (M = Al, Ga) analysiert. Im Falle beider Alkalimetall-Phosphinidenide bilden sich zyklische 13/15-Verbindungen $[(\text{NHC})\text{PMCl}_2]_2$, die am Gruppe-15 Atom einen NHC-Liganden tragen. Die Verbindungen, welche denselben NHC-Liganden aufweisen, kristallisieren isotyp. Abhängig vom sterischen Anspruch der NHC-Liganden zeigen die Zyklen unterschiedliche Gestalt. Im Falle des weniger sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden SIMes bilden sich gewinkelte Zyklen mit *butterfly*-Struktur, wobei die NHC-Liganden in Bezug auf die Ringebene eine *cisoid*e Geometrie einnehmen. Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Liganden SIDipp hingegen führt zur Bildung von planaren, nahezu quadratischen Vierringen mit einer *trans*-Anordnung der NHC-Liganden in Bezug auf die Ringebene. Durch die erfolgreiche Darstellung wurde das mögliche Produktspektrum, welches durch die Verwendung von Alkalimetall-Phosphinideniden in Salzeliminierungs-Reaktion zugänglich ist, auf die Gruppe der Triele erweitert.

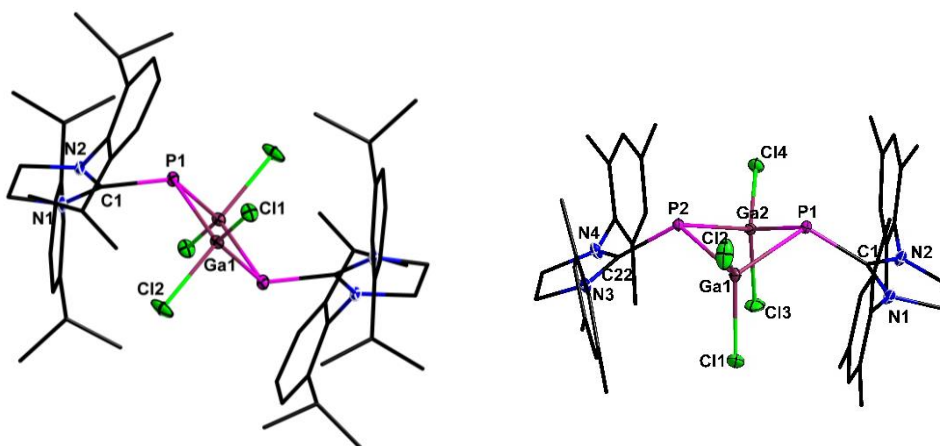


Abbildung 13: Molekülstruktur von $[(\text{SIDippP})\text{GaCl}_2]_2$ (links) und $[(\text{SIMesP})\text{GaCl}_2]_2$ (rechts) im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt.

Beschreibung der eigenen Anteile:

Die in dieser Publikation vorgestellten synthetischen Arbeiten, sowie das Aufbereiten der analytischen Daten wurden durch mich vorgenommen. Die ^{31}P -, ^{13}C -NMR Spektren wurden von der Serviceabteilung für NMR-Spektroskopie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden wiederum von der Serviceabteilung Massenspektrometrie und Elementaranalytik durchgeführt. Die Verfeinerung sowie Lösung der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse, welche von der Serviceabteilung für Einkristallstrukturanalyse aufgenommen wurden, wurden von mir durchgeführt. Prof. Dr. Carsten von Hänisch war an der Erstellung des Manuskripts beteiligt.

Synthesis of the cyclic group 13 phosphinidenes [(NHC)PMCl₂]₂ (NHC = SIMes, SIDipp; M = Al, Ga)

Markus Balmer^[a] and Carsten von Hänisch^{*[a]}

Abstract: The *N*-heterocyclic stabilized phosphinidenes, (SIMes)PK [SIMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidine-2-ylidene] and (SIDipp)PK [SIDipp = 1,3-bis(2,6-di-isopropylphenyl)imidazolidine-2-ylidene], were used as precursors in salt elimination reactions with MCl₃ (M = Al, Ga) to obtaining of new group 13 phosphinidenide compounds. The new compounds [(NHC)PMCl₂]₂ (NHC = SIMes, SIDipp; M = Al, Ga) tend to dimerization in solid state as well as in solution and exhibit different shapes of the central M₂P₂ cycle (butterfly or nearly square planar conformation) in solid state, depending on the size of the NHC ligand bound to the phosphorus atom.

Introduction

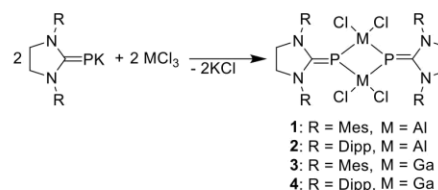
N-heterocyclic carbenes (NHCs) play a major role in the stabilization of low valent main group fragments and ligands in transition metal chemistry, since they were established by *Arduengo* and coworkers in 1991.^[1–10] The ability to act as a strong δ -electron donor in cooperation with the π -acceptor characteristics are synergetic effects and only both effects together often enabled the isolation of otherwise to reactive species.^[2,10,11] One example of such a reactive main group moiety which can be stabilized via coordination of a NHC ligand is the low valent phosphorous hydrogen fragment, a phosphinidene (P-H), which was achieved by the group of *Robinson* in 2010.^[12] Since that time carbene stabilized phosphinidenes enjoy rising popularity. Besides using (NHC)PH as a ligand for transition metal complexes or main group Lewis acids like BH₃, several methods have been reported for the exchange of the phosphorus bound hydrogen atom.^[13,14,23–25,15–22] Unfortunately most of these synthetic pathways lack of universal applicability, due to their dependency on special substrates. Nevertheless regarding main group substituted phosphinidenes several representatives are known. Only a few phosphinidenes substituted with a group 15 moiety like (IDipp)PP(Cl)Ph (IDipp = (1,3-bis(2,6-di-isopropylphenyl)imidazol-2-ylidene),^[15] the ionic species [(IDipp)₂(μ -PEP)][Cl] (E = P, As), which can be reduced to the radical species [(IDipp)₂(μ -PEP)]^[16] and [(SIMes)PEtBu₂] (SIMes = 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidine-2-ylidene; E = P, As, Sb and Bi)^[24] are known. Far more examples are known for group 14 substituted phosphinidenes. The group of *Roesky* synthesized a cAAC (cyclic alkyl amino carbene) silicon (+II) compound [(cAAC)₂Si(cAAC)].^[20] Also several phosphinidenes substituted with silicon(+IV) moieties are known.^[19–21,25] Moreover germanium (+II) compounds like K[(SIMesP)₃Ge] and [(SIDippP)₂Ge] (SIDipp = 1,3-bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazolidine-2-

ylidene) as well as germanium (+IV) substituted species [(cAACP)GeCl₃] or [(IDippP)GePh₃] were characterized.^[17,21,22,26] Although tin compounds with both oxidation states are known, but for the heavier congener only two compounds are reported to literature: K[(SIMesP)₃Pb] and [SIDippP)₂Pb].^[17,22,25,26] Surprisingly only a very limited amount of species are known for group 13 substituted phosphinidenes. As far as we know only K[(SIMesP)₃AltBu], [(SIMesP)(GaBu₂)₂Cl] and [(SIMesP)-GaBu₂]₂ are reported in literature.^[23]

Recently, we focused our efforts on the synthesis of a new deprotonated, NHC-stabilized phosphinidenide (SIDipp)PK for the purpose of investigating the influence exerted by the NHC ligand in comparison to our established precursor (SIMes)PK.^[23,26] These precursors can be used in salt elimination reactions in order to obtain novel main group substituted phosphinidenes. The first results in comparison of compounds synthesized with these precursors show significant differences. The reaction of (SIDipp)PK towards group 14 dihalides lead to compounds exhibiting p π -p π interactions, whereas the compounds synthesized with (SIMes)PK show no multiple P-M (M = Ge, Sn, Pb) bond character, as group 14 -ate complex are formed.

Results and Discussion

In our previous work we were able to demonstrate, that (SIMes)PK is a suitable precursor for salt elimination reactions with group 13 chlorides, based on the successful synthesis of [(SIMesP)GaBu₂]₂.^[23] For examining the influence of the NHC ligand on the forming group 13 phosphinidenide we decided to explore the reaction behavior of the precursors, (SIMes)PK and (SIDipp)PK, towards AlCl₃ and GaCl₃ (see scheme 1).



Scheme 1. Reaction of (SIMes)PK or (SIDipp)PK with MCl₃.

The reaction of (NHC)PK with the respective group 13 trichloride yielded the desired group 13 trisubstituted phosphinidenes **1–4**. In the solid state all four compounds form dimers, since between every phosphorus atom is involved in one *Lewis* acid-base interaction, additional to the P-M bond formed in the salt elimination reaction. The compounds **1** and **3** both crystallized isotopically in the monoclinic space group *P*2₁/*n* with 1.5 molecules of toluene (see figure 1).

[a] Prof. Dr. C. von Hänisch and M. Balmer
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für
Materialwissenschaften
Philipps-Universität Marburg
35032 Marburg
E-mail: haenisch@staff.uni-marburg.de

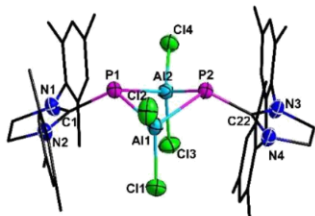


Figure 1. Molecular structure of **1** (compound **3** crystallized isotopically). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **1** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as *wires and sticks* for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /° for **1**: P1-Al1 237.34(3); P1-Al2 236.14(0); P2-Al1 237.82(10); P2-Al2 237.63(0); P1-C1 179.28(24); P2-C22 179.41(18); Al1-Cl1 213.04(8); Al1-Cl2 213.38(9); Al2-Cl3 213.75(7); Al2-Cl4 213.75(7); C1-P1-Al1 118.42(8); C1-P1-Al2 116.21(7); C22-P2-Al1 116.67(8); C22-P2-Al2 115.57(8); P1-Al1-P2 83.90(3); P1-Al2-P2 84.16(3); Al1-P1-Al2 86.48(3); Al1-P2-Al2 86.04(3); angle between the N1-C1-N2 and the N3-C22-N4 plane 45.735(222). for **3**: P1-Ga1 237.54(5); P1-Ga2 237.23(7); P2-Ga1 237.17(7); P2-Ga2 236.24(5); P1-C1 180.29(11); P2-C22 179.98(11); Ga1-Cl1 218.39(5); Ga1-Cl2 219.04(7); Ga2-Cl3 219.52(4); Ga2-Cl4 216.90(7); C1-P1-Ga1 114.37(4); C1-P1-Ga2 113.02(4); C22-P2-Ga1 116.30(4); C22-P2-Ga2 114.14(4); P1-Ga1-P2 85.716(10); P1-Ga2-P2 85.992(11); Ga1-P1-Ga2 83.598(10); Ga1-P2-Ga2 83.895(10); angle between the N1-C1-N2 and the N3-C22-N4 plane 50.794(106).

Single crystals of **2** as well as **4** were obtained from a saturated toluene solution at 6 °C, whereas single crystals of **1** and **3** were obtained from a saturated toluene solution stored at -32 °C (for **1**) as well as room temperature (for **3**). The compounds **2** and **4** also crystallized isotopically but in the triclinic space group *P*-1 with three molecules of toluene (see figure 2). All compounds show the most frequent structural motive of group 13/15 compounds – a four membered cycle formed by dimerization under formation of Lewis acid/base interaction. The comparison between the aluminum containing compounds **1** and **2** shows that depending on the size of the NHC ligand bound to the phosphorous atom, different shapes of the Al₂P₂ cycle are obtained. In case of SiMes as a ligand (**1**) a butterfly shaped cycle is formed (internal angles: 83.9(1) – 86.5(1)°), whereas compound **2** exhibits a planar, almost square-shape cycle (internal angles: 86.8(1) – 93.2(1)°). Also the orientation of the NHC ligands with respect to the cycle plane distinguish. In **1** the ligands show a cis-like orientation, while in **2** a trans-like configuration is fulfilled.

As far as we know only one other example for an aluminum phosphinidenide compound is known to literature: K[(SiMesP)₃AltBu].^[23] The Al-P bond lengths (236.1(1) – 237.8(2) pm in **1**; 234.1(2) – 239.6(2) pm in **2**) are in good accordance with other literature known compounds with Al-P bonds, where the aluminum atom still is substituted with chloride ligands ([Mes*Al(Cl)P(H)Mes*] 237.9(3) pm with Mes* = 1,3,5-Tri-*tert*-butylphenyl;^[27] or [(AlCl)₄(μ₃-PR)₂(μ-PR)₂(Et₂O)₂] 228.0(1) – 242.7(1) pm with R = SiPr₃ and SiPr₂Me^[28]). The P-C distance (179.3(3) – 179.4(2) pm in **1** and 179.5(2) – 180.0(3) pm in **2**) is slightly longer than in K[(SiMesP)₃AltBu] (175.3(2) pm) and other main group phosphinidenide compounds.^[22,23,26] The Al-Cl bond lengths in **1** and **2** also resembles with the ones found in literature known compounds.^[27,28] In the ³¹P NMR spectra compound **1** and **2**

exhibit broad singlets at a chemical shift of -136.8 ppm (for **1**) and -127.7 ppm (for **2**). This is a highfield shift in comparison with other main group metal phosphinidenides, which usually show a signal in a range of -40 up to -70 ppm, indicating the ionic character of the Al-P bond yielding a high electron density at the phosphorus atom.^[22,23,25]

Table 1. Analytical data for compound **1-4** (**1** and **2** M = Al; **3** and **4** M = Ga).

	1	2	3	4
d(C-P) /pm	179.3(3) – 179.4(2)	179.5(2) – 180.0(3)	180.0(2) – 180.3(2)	180.8(6) – 182.2(8)
d(P-M) /pm	236.1(1) – 237.8(2)	234.1(2) – 239.6(2)	236.2(1) – 237.5(1)	235.0(2) – 239.6(2)
d(M-Cl) /pm	213.0(1) – 213.8(1)	212.3(9) – 216.1(1)	216.9(1) – 218.4(1)	217.0(2) – 224.4(2)
∠(C-P-M) /°	115.6(1) – 118.4(1)	106.6(1) – 128.8(1)	113.0(1) – 116.3(1)	104.2(2) – 124.3(2)
∠(P-M-P) /°	83.9(1) – 84.2(1)	87.7(1) – 93.2(1)	83.6(1) – 86.0(1)	93.0(1) – 96.0(1)
∠(M-P-M) /°	86.0(1) – 86.5(1)	86.8(1) – 92.3(1)	83.6(1) – 83.9(1)	84.0(1) – 87.0(1)
³¹P δ /ppm	-136.8 (bs)	-127.7 (bs)	-103.0 (s)	-75.8 (s)

For gallium substituted phosphinidenide compounds, to the best of our knowledge, only two examples are literature known ([SiMesP)(GaBu₂)₂] and [SiMesP](GaBu₂)₂Cl]^[23] which have been synthesized in our working group in 2017.^[23] Reaction of (NHC)PK with GaCl₃ yielded compound **3** and **4** as colorless solids. In the solid state **3** and **4** exhibit the same orientation of NHC ligands with respect to the P₂Ga₂ plane as in **1** and **2**, depending on the size of the substituents at the NHC ligand. The sterically demanding SiDipp ligand leads once again to a trans-like configuration. Also, the shape of the M₂P₂ cycle is the same as in **1** and **2**. Since aluminum and gallium have similar covalent radii (Al = 121 pm and Ga 122 pm)^[29] also the P-Ga distances (see table 1) are close to the observed P-Al distances.

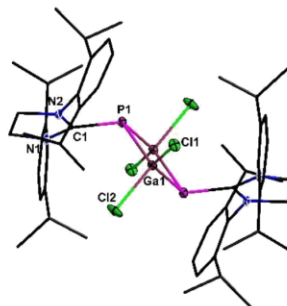


Figure 2. Molecular structure of **4** (compound **2** crystallized isotopically). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for **4** represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as *wires and sticks* for better visibility. Selected bond lengths /pm and angles /° for **4**: P1-Ga1 237.18(22); P1'-Ga1 235.95(18); P2-Ga2 239.6(2); P2'-Ga2 236.57(20); P1-C1 182.19(75); P2-C28 180.8(6); Ga1-Cl1 217.01(19); Ga1-Cl2 222.34(15); Ga2-Cl3 224.41(17); Ga2-Cl4 217.32(21); C1-P1-Ga1 124.3(2); C1-P1-Ga1' 106.2(2); C28-P2-Ga2 122.1(2); C28-P2-Ga2' 104.2(2); P1-Ga1-P1' 93.02(6); P2-Ga2-P2' 95.96(6);

Ga1-P1-Ga1' 86.98(6); Ga2-P2-Ga2' 84.04(6); the N1-C1-N2 and the N1'-C1'-N2' plane are parallel. for **2**: P1-Al1 239.64(11); P1-Al1' 236.33(10); P2-Al2 234.08(10); P2-Al2' 237.10(11); P1-C1 179.50(19); P2-C28 179.96(23); Al1-Ci1 215.65(9); Al1-Ci2 212.41(9); Al2-Ci3 212.32(9); Al2-Ci4 216.10(9); C1-P1-Al1 125.37(8); C1-P1-Al1' 106.59(7); C28-P2-Al2 111.34(7); C28-P2-Al2' 128.77(7); P1-Al1-P1' 93.18(3); P2-Al2-P2' 87.73(3); Al1-P1-Al1' 86.82(3); Al2-P2-Al2' 92.27(3); angle between the N1-C1-N2 and the N1'-C28'-N2' plane 0.000(154).

In general, the structural data of the gallium compounds exhibit many resemblances with their lighter aluminum congener. More derivations occur through the influence exerted by the NHC ligand, which is especially observable in the C-P-M angle (for SiDipp 104.2(2)° – 128.8(1) and for SiMes 113.0(1)° – 118.4(1)°), since the size of the NHC induced different geometries in the whole molecules. The P-Ga bond lengths of **3** and **4** are slightly shorter than in the literature known compounds [(SiMesP)(GaBu₂)₂] (246.21(7) – 248.12(7) pm) and [(SiMesP)(GaBu₂)₂Cl] (239.34(4) – 240.84(4) pm), due to the less sterical strain at the gallium atom. But they show great resemblance with the literature known compound exhibiting a Ga₂P₂ with a NHC ligand bond to the group 13 atom (236.5(6) – 236.6(6) pm in [(iPr)Ga(H)P(SitBuPh₂)₂] (iPr = 1,3-Di-*iso*-propyl-imidazol-2-ylidene)).^[30] In the ³¹P NMR spectra the compounds **3** and **4** show low field shifted signals (**3**: -103.0 ppm; **4**: -75.8 ppm), since the P-Ga bond is less ionic than a P-Al bond. In general the SiDipp substituted compounds show low field shifted signals in comparison to the SiMes substituted derivatives, which is already observed in the "parent" phosphinidenes (SiMesPH: -127.2 ppm;^[23] SiDipp-PH -116.7 ppm^[31]).

Conclusions

In conclusion, we synthesized a series of new cyclic group 13 phosphinidenes. These compounds show a dimerization in solid state as well as in solution, which is indicated through the splitting of the signal for C_{NHC} in ¹³C NMR spectra of **1** and **3**. The compounds [(NHC)PMCl₂]₂ (NHC = SiMes, SiDipp; M = Al, Ga) are characterized by means of ¹H NMR, ¹³C NMR, ³¹P NMR, IR spectroscopy as well as elemental and X-ray analysis. In the solid state a clear influence of the sterical strain of the phosphorus bound NHC ligand is observed, since for the smaller ligand SiMes a butterfly conformation of the central M₂P₂ for M = Al, Ga is observed, with a cis-like orientation of the NHC ligands. Whereas the sterically more demanding NHC ligand SiDipp causes a nearly square planar M₂P₂ cycle, with a trans configuration of the NHC ligands. The remaining chloride ligands at the group 13 atom, as well as the presumably weak intramolecular Lewis acid/base interactions between the phosphorus and the group 13 atoms, leaves the opportunity of subsequent reactions like cleavage of the M₂P₂ cycle with small Lewis bases or salt elimination reactions at the group 13 atom, which are currently under investigation.

Experimental Section

All manipulations were performed under inert argon atmosphere, using standard *Schlenk* techniques. The storage and use of moisture or air sensitive substances were carried out under an inert argon atmosphere in a glovebox. (SiDipp)PK^[26] and (SiMes)PK^[23] were prepared according to literature methods. The NMR spectra were recorded on a Bruker AV II 300

or AV III HD 300. The coupling constants ^XJ were reported in Hertz (Hz) and the chemical shift (δ) is given in ppm relative to the standard (³¹P: H₃PO₄; ¹H, ¹³C: SiMe₄). IR - spectra were recorded on a Bruker ALPHA FT - IR with a diamond ATR (500 - 4000 cm⁻¹). Elemental analyses were performed on an ELEMENTAR Vario Microcube and the content is reported in %.

Compound 1 [(SiMesP)AlCl₂]₂: To a suspension of AlCl₃ (35 mg, 0.266 mmol, 1 eq.) in 8 mL toluene (SiMes)PK (100 mg, 0.266 mmol) was added as a solid at -80 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and after centrifugation the supernatant was concentrated *in vacuo*. Storage at -32 °C lead to crystals, which were separated and washed twice with 10 mL pentane. Higher yields were obtained by removing the solvent of the separated supernatant *in vacuo* to get the compounds as a powder. However in these cases the product contained small amounts of SiMesPH.

Yield 50 mg, 0.057 mmol, 43%. Suitable crystals for x-ray measurements were obtained from toluene at -32 °C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 2.17 (s, 6H, Mesityl-CH₃ para), 2.27 (s, 12 H, Mesityl-CH₃ ortho), 2.89 (s, NCH₂CH₂N), 6.88 (s, 4H, Mesityl-CH meta) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 18.7 (d, ⁵J_{P-C} = 2.9 Hz, Mesityl-CH₃ ortho), 21.3 (s, Mesityl-CH₃ para), 50.0 (s, NCCN), 131.0 (s, Mesityl-CH meta), 133.0 (s, Mesityl C_{ipso}), 136.4 (s, Mesityl C_{arom} ortho), 139.0 (s, Mesityl C_{arom} para), 182.5 (pseudo t, x-part of AA'X spin system, NCN) ppm.

³¹P NMR (250 MHz, Tol): δ = -136.8 (bs) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3021.01 (w), 2955.39 (w), 2912.40 (w), 2855.05 (w), 1607.74 (w), 1544.66 (w), 1483.58 (m), 1449.83 (m), 1406.03 (m), 1374.31 (w), 1273.53 (s), 1189.39 (w), 1081.76 (m), 1030.89 (w), 1014.03 (w), 992.94 (w), 959.33 (w), 931.29 (w), 846.32 (m), 803.43 (w), 730.85 (w), 694.97 (m), 623.95 (w), 592.03 (w), 575.55 (m), 491.24 (s), 462.12 (s), 406.59 (w).

Elemental analysis calc. for C₄₂H₅₂Al₂Cl₄N₄P₂: C 57.94, H 6.02, N 6.44; found C 57.60, H 5.984, N 6.27.

Compound 2 [(SiDippP)AlCl₂]₂: To a suspension of AlCl₃ (20 mg, 0.152 mmol, 1 eq.) in 8 mL toluene (SiDipp)PK (100 mg, 0.266 mmol) was added as a solid at -80 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and after centrifugation the supernatant was dried *in vacuo*. The residue was washed twice with 10 mL pentane.

Yield 43 mg, 0.041 mmol, 54%. Suitable crystals for x-ray measurements were obtained from toluene at 6 °C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.06 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 1.66 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 3.22 (hept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 8H, CH(CH₃)₂), 3.35 (s, 8H, NCH₂CH₂N), 7.13-7.14 (m, 4H, CH_{arom} para), 7.20-7.25 (m, 8H, CH_{arom} meta) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 24.3 (s, CH(CH₃)₂), 26.3 (s, CH(CH₃)₂), 29.3 (s, CH(CH₃)₂), 53.6 (s, NCCN), 125.9 (s, CH_{arom} para), 130.6 (s, CH_{arom} meta), 134.9 (s, C_{ipso}), 146.8 (s, C_{arom} ortho) ppm. Not observed: NCN

³¹P NMR (250 MHz, Tol): δ = -127.7 (bs) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2960.72 (m), 2866.25 (w), 1589.74 (w), 1541.12 (m), 1455.23 (s), 1396.79 (m), 1323.76 (w), 1283.50 (s), 1180.06 (w), 1103.86 (w), 1055.80 (m), 934.31 (m), 801.34 (s), 753.14 (m), 699.42 (w), 618.75 (w), 555.57 (s), 515.49 (s), 491.90 (s), 455.84 (s), 426.80 (s).

Elemental analysis calc. for C₅₄H₇₆Al₂Cl₄N₄P₂: C 62.43, H 7.37, N 5.39; found C 61.99, H 7.255, N 5.63.

Compound 3 [(SiMesP)GaCl₂]₂: To a suspension of GaCl₃ (46 mg, 0.266 mmol, 1 eq.) in 8 mL toluene (SiMes)PK (100 mg, 0.266 mmol) was added as a solid at -80 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and after centrifugation the supernatant was concentrated *in vacuo*. Storage at -32 °C leads to crystals, which were separated and washed twice with 10 mL pentane. Higher yields were obtained by removing the solvent of the separated supernatant *in vacuo* to get the compounds as a powder. However in these cases the product contained small amounts of SiMesPH.

Yield 31 mg, 0.033 mmol, 24%. Suitable crystals for x-ray measurements were obtained from toluene at room temperature.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 2.17 (s, 6 H, Mesityl-CH₃ meta), 2.31 (s, 12 H, Mesityl-CH₃ ortho), 2.91 (s, 4H, NCH₂CH₂N), 6.89 (s, 4H, Mesityl-CH meta) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 19.0 (d, ⁵J_{P-C} = 2.9 Hz, Mesityl-CH₃ ortho), 21.3 (s, Mesityl-CH₃ para), 50.4 (s, NCCN), 131.0 (s, Mesityl-CH meta), 133.1 (d, ³J_{C-P} = 6.4 Hz, Mesityl C_{ipso}), 136.3 (s, Mesityl C_{arom} para), 139.0 (s, Mesityl C_{arom} ortho), 182.5 (pseudo t, x-part of AA'X spin system, NCN) ppm.

³¹P NMR (250 MHz, Tol): δ = -103.0 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3022.24 (w), 2957.56 (w), 2910.80 (w), 2727.27 (w), 1609.17 (w), 1485.32 (m), 1452.99 (m), 1406.89 (m), 1373.70 (m), 1273.54 (s), 1190.25 (w), 1169.91 (w), 1081.91 (m), 1031.62 (w), 992.13 (w), 929.54 (w), 879.25 (w), 845.55 (m), 742.20 (m), 732.06 (m), 695.51 (w), 621.69 (w), 590.93 (m), 575.24 (s), 482.06 (s), 465.58 (m).

Elemental analysis calc. for C₄₂H₅₂Ga₂Cl₄N₄P₂ + 1.5 toluene: C 57.62, H 5.90, N 5.12; found C 57.34, H 5.74, N 5.15.

Compound 4 [(SiDippP)GaCl₂]₂: To a suspension of GaCl₃ (27 mg, 0.152 mmol, 1 eq.) in 8 mL toluene (SiDipp)PK (100 mg, 0.266 mmol) was added as a solid at -80 °C. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature and after centrifugation the supernatant was dried *in vacuo*. The residue was washed twice with 10 mL pentane.

Yield 33 mg, 0.029 mmol, 38%. Suitable crystals for x-ray measurements were obtained from toluene at 6 °C.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.06 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 1.66 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 3.21 (hept, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 8H, CH(CH₃)₂), 3.35 (s, 8H, NCH₂CH₂N), 7.12-7.14 (m, 4H, CH_{arom} para), 7.20-7.25 (m, 8H, CH_{arom} meta) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 24.3 (s, CH(CH₃)₂), 26.3 (s, CH(CH₃)₂), 29.3 (s, CH(CH₃)₂), 53.6 (s, NCCN), 125.9 (s, CH_{arom} para), 130.6 (s, CH_{arom} meta), 134.9 (s, C_{ipso}), 146.8 (s, C_{arom} ortho) ppm. Not observed: NCN

³¹P NMR (250 MHz, Tol): δ = -75.8 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2963.02 (m), 2864.51 (m), 1589.89 (w), 1482.40 (s), 1456.39 (s), 1398.61 (s), 1323.08 (w), 1287.50 (s), 1269.14 (s), 1242.27 (s), 1178.94 (w), 1105.34 (w), 1048.47 (w), 992.65 (w), 943.48 (w), 799.47 (s), 750.59 (m), 729.39 (w), 698.95 (w), 622.10 (w), 550.74 (s), 483.33 (s), 425.33 (w).

Elemental analysis calc. for C₅₄H₇₆Ga₂Cl₄N₄P₂: C 57.68, H 6.81, N 4.98; found C 57.55, H 6.746, N 5.03.

X-Ray structure analysis:

Data were collected on a STOE StadiVari (compound 1,2) using monochromatic Cu-K α radiation (λ = 1.54186 Å) or on a Bruker D8 Quest diffractometer (compound 3,4) using monochromatic Mo-K α radiation (λ = 0.71073 Å). The solution of the structure was performed with direct methods with the SHELXT-2015 solution programme, while for the structure refinement with full-matrix least-squares against F² the SHELXL-2015 package was used, both within the OLEX2 environment.^[32–34]

Crystal data of 1: C_{52.5}H₆₄Al₂Cl₄N₄P₂, 1008.77 g·mol⁻¹, 100 K, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 1544.357(2) pm, *b* = 1207.80(2) pm, *c* = 2879.96(4) pm, α = 90°, β = 93.0190(10)°, γ = 90°, *V* = 5361.73(14) Å³, *Z* = 4, ρ = 1.250 g·cm⁻³, μ = 3.179, *F*(000) = 2124.0, *Goof* = 1.038. A total of 43348 reflections was collected of which 9760 were unique (*R*_{int} = 0.0220). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0428 (0.1158) for 566 parameters and 8094 reflections (*I* > 2 σ (*I*)). CCDC 1936660.

Crystal data of 2: C₇₅H₁₀₀Al₂Cl₄N₄P₂, 1315.28 g·mol⁻¹, 100 K, triclinic, *P*-1, *a* = 1202.1(2) pm, *b* = 1746.0(3) pm, *c* = 1907.5(3) pm, α = 97.039(13)°, β = 106.887(12)°, γ = 102.195(13)°, *V* = 3671.5(11) Å³, *Z* = 2, ρ = 1.190 g·cm⁻³, μ = 2.433, *F*(000) = 1404.0, *Goof* = 0.985. A total of 58759 reflections was collected of which 12923 were unique (*R*_{int} = 0.0413). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0445 (0.1212) for 802 parameters and 10063 reflections (*I* > 2 σ (*I*)). CCDC 1936658.

Crystal data of 3: C_{52.5}H₆₄Cl₄Ga₂N₄P₂, 1094.25 g·mol⁻¹, 100 K, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 1540.11(6) pm, *b* = 1196.16(5) pm, *c* = 2864.76(11) pm, α = 90°, β = 92.9790(10)°, γ = 90°, *V* = 5270.4(4) Å³, *Z* = 4, ρ = 1.379 g·cm⁻³, μ = 1.325, *F*(000) = 2268.0, *Goof* = 1.041. A total of 163726 reflections was collected of which 19411 were unique (*R*_{int} = 0.0355). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0283 (0.0657) for 638 parameters and 76807 reflections (*I* > 2 σ (*I*)). CCDC 1936659.

Crystal data of 4: C₇₅H₁₀₀Cl₄Ga₂N₄P₂, 1400.76 g·mol⁻¹, 100 K, triclinic, *P*-1, *a* = 1203.51(7) pm, *b* = 1744.50(9) pm, *c* = 1902.91(10) pm, α = 97.110(3)°, β = 107.471(2)°, γ = 101.940(2)°, *V* = 3653.7(3) Å³, *Z* = 2, ρ = 1.273 g·cm⁻³, μ = 0.971, *F*(000) = 1476.0, *Goof* = 1.093. A total of 15122 reflections was collected of which 15122 were unique (*R*_{int} = 0.0736). *R*₁ (*wR*₂ all data) = 0.0907 (0.1877) for 798 parameters and 9977 reflections (*I* > 2 σ (*I*)). CCDC 1936657.

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support.

Keywords: N-heterocyclic carbene • aluminum • gallium • phosphinidenide • 13/15 compound

- [1] A. J. Arduengo, M. Kline, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [2] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [3] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147–153.
- [4] L. Liu, D. A. Ruiz, F. Dahcheh, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12732–12735.
- [5] C. A. Dyker, G. Bertrand, *Science* **2008**, *321*, 1050–1051.
- [6] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533.
- [7] R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*

- 2010**, 49, 5930–5933.
- [8] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10018–10020.
- [9] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5683–5686.
- [10] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9678–9842.
- [11] A. Doddi, M. Peters, M. Tamm, *Chem. Rev.* **2019**, DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00791.
- [12] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, 29, 4778–4780.
- [13] M. Peters, A. Doddi, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 10785–10793.
- [14] O. Lemp, C. von Hänisch, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **2016**, 191, 659–661.
- [15] A. Beil, R. J. Gilliard, H. Grützmacher, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 2044–2052.
- [16] A. M. Tondreau, Z. Benkö, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1545–1554.
- [17] Z. Li, X. Chen, Y. Li, C. Su, H. Grützmacher, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 11343–11346.
- [18] D. Bockfeld, A. Doddi, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 3704–3713.
- [19] A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13568–13572.
- [20] S. Kundu, S. Sinhababu, M. M. Siddiqui, A. V. Luebben, B. Dittrich, T. Yang, G. Frenking, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 9409–9412.
- [21] S. Kundu, S. Sinhababu, A. V. Luebben, T. Mondal, D. Koley, B. Dittrich, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 151–154.
- [22] M. Balmer, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 4914–4919.
- [23] O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7620–7623.
- [24] M. Balmer, H. Gottschling, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2659–2661.
- [25] M. Balmer, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1143–1148.
- [26] M. Balmer, C. von Hänisch, *submitt. will be added as soon as possible*.
- [27] T. Agou, S. Ikeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 623–627.
- [28] C. von Hänisch, F. Weigend, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 389–393.
- [29] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalt. Trans.* **2008**, 2832.
- [30] M. Kapitein, M. Balmer, L. Niemeier, C. von Hänisch, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 6275–6281.
- [31] M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, H. Grützmacher, C. a. Faradji, P. G. Pringle, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 5999–6003.
- [32] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [34] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.

4. Unveröffentlichte Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den bereits beschriebenen Verbindungen eine Reihe weiterer Verbindungen synthetisiert, welche bisher nicht durch eine Publikation veröffentlicht wurden. Grund hierfür ist, dass diese ersten Ergebnisse zu neuen Themenkomplexen zusammen mit weiteren Resultaten auf diesen Gebieten publiziert werden sollen, die von nachfolgenden Mitarbeitern der Arbeitsgruppe erbracht werden.

4.1. Synthese von monomeren Gruppe 13-Phosphinideniden

In Kapitel 3 wurden die Verbindungen $[(\text{SIDippP})_2\text{M}]$ und $[(\text{SIDippP})\text{MX}]_2$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bereits vorgestellt. Diese weisen, abhängig davon ob sie als Monomer oder Dimer vorliegen, drastische Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, beziehungsweise in den Bindungsverhältnissen auf, da der Elektronenmangel am Tetrelatom auf verschiedene Arten ausgeglichen wird. Dieses Konzept sollte ebenfalls auf Gruppe 13-substituierte Phosphinidene angewendet werden. Hierzu sollte eine Verbindung des Typ $[(\text{NHC})\text{PAIR}_2]$ dargestellt werden, welche keiner Dimerisierung unterliegt. Ein Weg, Dimerisierung zu unterbinden, ist, die Anbringung von sterisch anspruchsvollen Substituenten am Aluminiumatom. Die Wahl fiel hier ebenfalls auf Mesitylsubstituenten, da die Synthese von Mes_2AlCl bereits in der Literatur beschrieben ist.^[157] Die Umsetzung von $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ und Mes_2AlCl in Toluol bei niedrigen Temperaturen (ca. $-80\text{ }^\circ\text{C}$) führte zur Bildung von Verbindung **60** (siehe Abbildung 14). Diese entsteht formal durch Abspaltung von Mesitylen, wobei eine *ortho*-Methylgruppe des NHC-Liganden SIMes deprotoniert wird. Das dabei entstehende Zwischenprodukt bildet mit der gewünschten Verbindung $[(\text{SIMes})\text{PAIMes}_2]$ ein zyklisches Gruppe 13/15-Addukt. Verbindung **60** zeigt im ^{31}P -NMR Spektrum zwei Dubletts für die chemisch verschiedenen Phosphoratome (-111.5 ppm und -151.6 ppm mit $^2J_{\text{P-P}} = 270\text{ Hz}$). Neben dieser intramolekulare Deprotonierung kommt es auch zu diversen Nebenreaktionen, was eine weitergehende Analytik bisher erschwert hat.

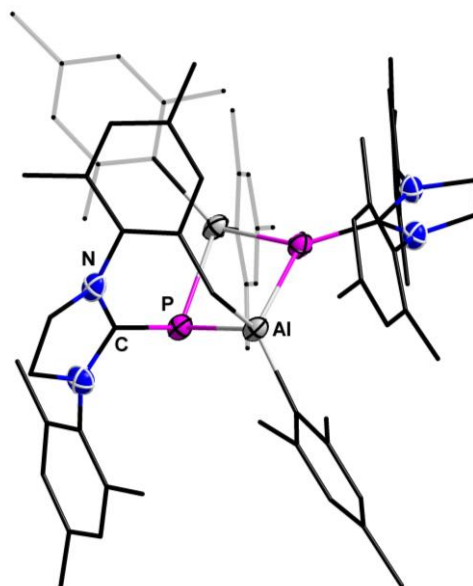


Abbildung 14: Molekülstruktur von Verbindung **60** im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt. Für weitere kristallographische Daten siehe Kapitel 4.5. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /°: P-Al 239.3(2) – 248.9(2), C-P 177.2(4) – 182.1(3), Al-C 201.0(4) – 203.1(4), C-P-Al 93.3(3) – 135.0(2), Al-P-Al 95.5(1) – 98.1(1), P-Al-P 81.2(1) – 83.1(1).

Um diese intramolekulare Abspaltung von Mesitylen zu unterbinden wurde die Reaktion erneut durchgeführt, hierbei aber [(SIDipp)PK] als Phosphinidenid eingesetzt. Auch bei dieser Reaktion wird nicht das gewünschte Produkt erhalten, da es nicht zur Abspaltung des Nebenproduktes Kaliumchlorid kommt. Dieses wird vielmehr durch das entstehende [(SIDipp)PAlMes₂] koordiniert, sodass es nicht ausfällt. Die Verbindung [(SIDipp)PAlMes₂(KCl)] liegt im Festkörper als Dimer vor, wobei die Dimerisierung durch die Ausbildung eines zentralen K₂Cl₂ realisiert wird (siehe Abbildung 15). Zusätzlich wird die Koordinationssphäre des Kaliumions durch eine Wechselwirkung mit den Mesitylsubstituenten am Aluminium abgesättigt.

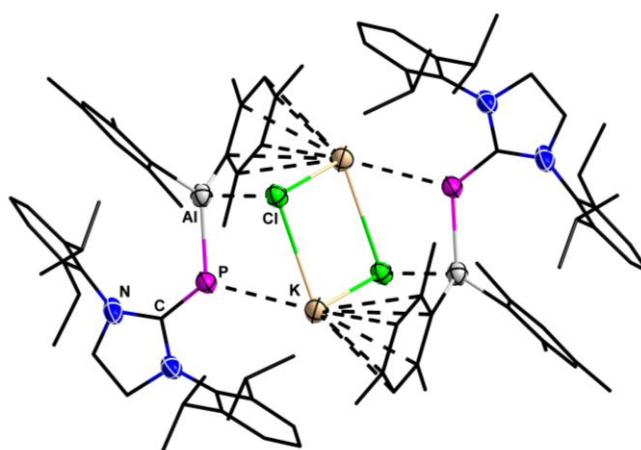


Abbildung 15: Molekülstruktur von Verbindung **61** im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt. Für weitere kristallographische Daten siehe Kapitel 4.5. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /°: P-Al 236.3(2), C-P 173.7(3), Al-C 200.9(3) – 202.3(3), Al-Cl 232.7(1), P-K 317.7(1), K-Cl 312.6(1) – 330.0(1), C-P-Al 122.6(2), C-P-K 129.2(2), K-Cl-K 91.9(1), P-K-Cl 60.1(1), P-Al-Cl 87.6(1).

Ein Vergleich der Al-P Bindungslängen von Verbindung **60** (239.3(2) – 248.9(2) pm) und **61** (236.3(2) pm), sowie mit [(SIMes)PAlCl₂]₂ (236.1(1) – 237.8(2) pm) zeigt gute Übereinstimmungen. Der Aluminium-Chlor Abstand in Verbindung **61** (232.7(1) pm) ist denen von [Mes₂AlCl]₂ (231.5(2) - 234.6(2) pm) sehr ähnlich, was zeigt, dass das Chloratom relativ stark gebunden ist.^[157] Ähnliches ist beim Vergleich des P-K Bindungsabstands von Verbindung **61** (317.7(1) pm) mit denen der NHC-stabilisierten Cluster (319.2(2) - 340.1(2) pm) festzustellen. Im ³¹P-NMR Spektrum zeigt Verbindung **61** ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von δ = -78.7 ppm. Die Hochfeldverschiebung gegenüber den bisher vorgestellten Aluminium-substituierten Phosphinidenen ist durch die Koordination an das Kaliumion zu erklären. Nachträgliches Abspalten des Kaliumchlorids durch thermische Behandlung oder Zugabe von [18-Krone-6] oder Gallium(III)-chlorid war nicht erfolgreich.

4.2. Übergangmetallsubstituierte Phosphinidenen

Ein kleiner Teil dieser Arbeit basierte auf Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von [(SIDipp)PK] gegenüber Übergangmetallhalogeniden. Hier zeigten sich schnell Probleme fehlender Reaktivität, welche auf die sehr schlechte Löslichkeit der Übergangmetallhalogenide zurückzuführen sind. Zusätzlich ist in vielen Fällen die NMR-Spektroskopie aufgrund des Paramagnetismus der Edukte oder Produkte nicht als Sonde für den Reaktionsfortschritt geeignet.

Eine Ausnahme hiervon stellt die Reaktion von [(SIDipp)PK] mit [(^{Me}Cp)₂ScCl]₂ dar. In einer Reaktion im molaren Verhältnis von 1:2 konnte Verbindung **62** (siehe Abbildung 16) als Produkt isoliert werden.

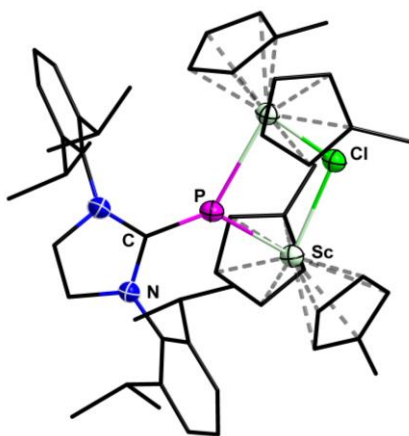
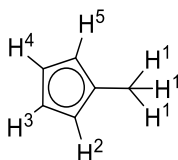


Abbildung 16: Molekülstruktur von Verbindung **62** im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt. Für weitere kristallographische Daten siehe Kapitel 4.5. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /°: C-P 173.7(5), P-Sc 274.7(2) - 275.9(2), Sc-Cl 256.6(2) - 257.2(2), C-P-Sc 128.4(2) - 135.4(2), P-Sc-Cl 79.4(1) - 79.6(1), Sc-Cl-Sc 105.2(1).

Es sind bereits Scandiumphosphiniden-Komplexe wie $[\text{LSc}(\mu\text{-PAr})]_2$ ($\text{L} = (\text{MeC}(\text{NDipp})\text{CHC}(\text{Me})\text{-(NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(i\text{Pr})_2))$; $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$), welche deutlich kürzere P-Sc Bindungslängen (252.2(1) – 252.9(1) pm) aufweisen, bekannt. Im ^{31}P -NMR Spektrum für **62** konnte kein Signal detektiert werden. Es handelt sich bei Verbindung **62**, nach aktuellem Kenntnisstand um den ersten Scandium-Komplex mit $[(\text{NHC})\text{P}]^-$ als Liganden, sowie um den ersten 3d-Metallkomplex mit diesem Liganden.

4.2.1. Analytische Daten für **62**

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (s, 12H, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}^1_3)$), 3.42 (s, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.70 (hept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.57 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, 4H, cp- $\text{H}^{2/5}$), 5.95 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz, 4H, cp- $\text{H}^{2/5}$), 6.19 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz, 4H, cp- $\text{H}^{3/4}$), 6.31 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, 4H, cp- $\text{H}^{3/4}$), 7.20 (m, 6H, Dipp- $\text{CH}_{\text{arom.}}$) ppm.



^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.0$ (s, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}^1_3)$), 23.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 54.0 (s, NCCN), 109.3 (s, cp- $\text{H}^{2/5}$), 113.6 (s, cp- $\text{H}^{2/5}$), 115.3 (d, $J = 2.4$ Hz, cp- $\text{H}^{3/4}$), 115.9 (s, cp- $\text{c}_{\text{quartär}}$), 116.3 (s, cp- cp- $\text{H}^{3/4}$), 125.3 (s, $\text{CH}_{\text{arom. para}}$), 128.4 (s, $\text{CH}_{\text{arom. meta}}$), 141.1 (s, C_{ipso}), 147.2 (s, $\text{C}_{\text{arom. ortho}}$), 184.9 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 57.4$ Hz, NCN) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3059.91$ (w), 2967.19 (w), 2951.92 (w), 2923.93 (w), 2876.23 (w), 1496.69 (w), 1458.88 (m), 1440.32 (m), 1370.98 (m), 1354.59 (m), 1322.68 (w), 1272.58 (m), 1201.98 (s), 1179.43 (s), 1071.12 (s), 1031.86 (s), 936.29 (s), 911.66 (w), 847.52 (s), 821.50 (s), 799.54 (s), 619.26 (w), 562.04 (s), 498.88 (m), 463.32 (w), 429.76 (w).

CHN:	$\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{ClN}_2\text{PSCl}_2$	Berechnet:	C = 70.94%	H = 7.71%	N = 3.24%
		Gefunden:	C = 70.88%	H = 7.63%	N = 3.15%

4.3. Lanthanoid-substituierte Phosphinidene

Um die Reaktivität von $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ auch gegenüber Lanthanoiden zu untersuchen wurde eine Reaktion mit $[(\text{Me}^4n\text{PrCp})_2\text{Eu}]$ durchgeführt.^[158] Hierbei konnten Kristalle von Verbindung **63** durch Abkühlen einer, bei Raumtemperatur, gesättigten Reaktionslösung auf 6 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur von Verbindung **63** im Kristall ist in Abbildung 17 dargestellt.

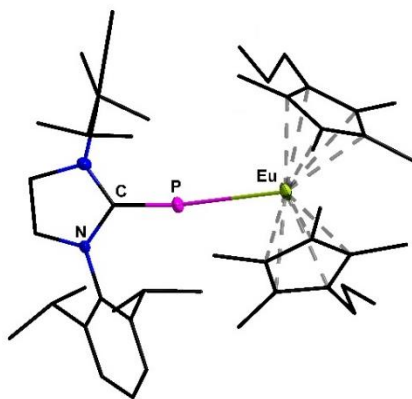


Abbildung 17: Molekülstruktur von Verbindung **63** im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt. Für weitere kristallographische Daten siehe Kapitel 4.5. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /°: C-P 175.0(4), P-Eu 316.4(2), C-P-Eu 167.76.

Der Vergleich der P-Eu Bindungslänge von **63** (316.4(2) pm) zeigt gute Übereinstimmung mit anderen Europium-Phosphitkomplexen wie [(Mes*PH)₂Eu(thf)₄] (314.3(3) pm) (Mes* = 2,4,6-*tert*-butylphenyl).^[159]

4.4. Neue NHC-stabilisierte Phosphinidene

Neben dem sterischen Einfluss des NHC-Substituenten kann auch der elektronische Effekt, den der phosphorgebundene NHC-Ligand auf die unterschiedlich substituierten Phosphinidene hat, untersucht werden, indem beispielsweise im Rückgrat ungesättigte NHCs verwendet werden, welche schwächere π -Akzeptorliganden sind.^[20] Um eine Deprotonierung im Rückgrat, in der anschließenden Reaktion mit Benzylkalium, zu verhindern, werden die bei ungesättigten NHCs im Rückgrat befindlichen Protonen durch Methyl-Substituenten ersetzt. Aus dem Hydrochlorid der literaturbekannten NHCs ^{Me}2IDipp konnte, angelehnt an literaturbekannte Phosphiniden-Synthesen, durch Reaktion mit Na[OCP] das neue Phosphiniden [(^{Me}2IDipp)PH] **64** dargestellt werden.^[141,160]

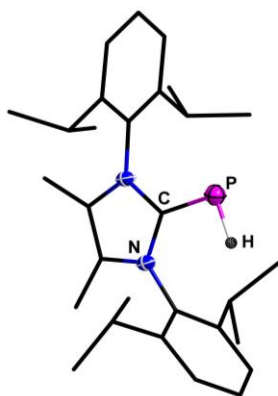


Abbildung 18: Molekülstruktur von **64** im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt. Für weitere kristallographische Daten siehe Kapitel 4.5. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /°: C-P 176.1(2), C-P-H 97.0(10).

Im Vergleich zu [(IDipp)PH] zeigt [(^{Me2}IDipp)PH] keine auffällig unterschiedlichen strukturellen Daten.^[141] Die C-P Bindungsläng von [(^{Me2}IDipp)PH] (176.1(2) pm) ist nahezu identisch zu der in [(IDipp)PH] (176.3(2) pm), was zeigt, dass die π -Akzeptorfähigkeit von der Methyl-Substitution im Rückgrat kaum beeinflusst wird. Des Weiteren ist die C-P Bindungslänge etwas länger als die in [(SIDipp)PH] (174.3(2) pm), was die schwächere π -Akzeptorfähigkeit von ungesättigten Carbenen noch einmal bestätigt.^[141,144] Das ³¹P-NMR von [(^{Me2}IDipp)PH] zeigt ein Duplett bei einer chemischen Verschiebung $\delta = -127.0$ mit einer Kopplungskonstante $^1J_{P-H} = 165$ Hz, was gut zu literaturbekannten NHC-stabilisierten Phosphinidenen passt ([[(SIDipp)PH]: -116.7 ppm mit $^1J_{P-H} = 163.6$ Hz; [(IDipp)PH]: -136.68 ppm mit $^1J_{P-H} = 164$ Hz).^[141,144]

4.4.1. Analytische Daten für [(^{Me2}IDipp)PH]

³¹P-NMR (250 MHz, C₆D₆): $\delta = -127.0$ (d, $^1J_{P-H} = 165$ Hz) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.14$ (d, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.54 (s, 6 H, NC(CH₃)C(CH₃)N), 1.56 (d, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.89 (d, $^1J_{P-H} = 165$ Hz, PH), 3.02 (sept, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 7.13-7.14 (m, 4H, CH_{arom} meta), 7.22-7.27 (m, 2H, CH_{arom} para) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): $\delta = 9.6$ (s, NC(CH₃)C(CH₃)N), 24.2 (s, CH(CH₃)₂), 25.1 (d, $J = 3.1$ Hz, CH(CH₃)₂), 29.2 (s, CH(CH₃)₂), 121.9 (d, $^3J_{C-P} = 2.9$ Hz, NC(CH₃)C(CH₃)N), 124.9 (s, CH_{arom} para), 130.2 (s, C_{arom} quartär), 133.0 (s, CH_{arom} meta), 148.0 (s, C_{arom} quartär), 179.4 (d, $^1J_{C-P} = 85.2$ Hz, NCN) ppm.

IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2960.26$ (m), 2926.00 (w), 2865.08 (w), 2300.34 (w, PH), 1663.80 (w), 1590.13 (w), 1468.27 (m), 1455.75 (m), 1394.02 (m), 1377.08 (s), 1334.58 (s), 1249.01 (w), 1178.73 (w), 1148.98 (w), 1099.00 (w), 1058.53 (m), 1013.20 (w), 938.42 (w), 907.86 (m), 817.16 (w), 806.79 (s), 793.42 (m), 760.00 (s), 746.11 (w), 621.73 (w), 595.71 (w), 537.84 (w), 456.19 (s), 417.35 (w).

CHN: C ₂₉ H ₄₁ N ₂ P	Berechnet:	C = 77.64%	H = 9.21%	N = 6.90%
	Gefunden:	C = 77.28%	H = 8.93%	N = 6.30%

4.5. Kristallographische Daten

Kristallographische Daten für **60**: $C_{69}H_{84}Al_2N_4P_2$, 1085.30 g·mol⁻¹, 100K, $P2_1/c$, $a = 3179.06(5)$ pm, $b = 1585.46(2)$ pm, $c = 3317.69(6)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 112.6160(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 15436.2(4)$, $\mu = 0.992$, $F(000) = 4656.0$, $GooF = 0.994$. A total of 138595 reflections was collected of which 26728 were unique ($R(int) = 0.1002$). $R1$ ($wR2$ all data) = 0.0759 (0.2149) for 1419 parameters and 18781 reflections ($I > 2\sigma(I)$).

Kristallographische Daten für **61**: $C_{114}H_{144}Al_2Cl_2K_2N_4P_2$, 1835.32 g·mol⁻¹, 100K, $P2_1/n$, $a = 1369.26(2)$ pm, $b = 1966.97(3)$ pm, $c = 1976.37(3)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.0030(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5186.45(14)$, $\mu = 2.102$, $F(000) = 1968.0$, $GooF = 1.083$. A total of 51096 reflections was collected of which 9228 were unique ($R(int) = 0.0293$). $R1$ ($wR2$ all data) = 0.0562 (0.1600) for 584 parameters and 7612 reflections ($I > 2\sigma(I)$).

Kristallographische Daten für **62**: $C_{51}H_{66}ClN_2P_1Sc_2$, 863.39 g·mol⁻¹, 100K, $P-1$, $a = 1094.99(4)$ pm, $b = 1116.3(4)$ pm, $c = 2085.84(7)$ pm, $\alpha = 103.760(3)^\circ$, $\beta = 93.992(3)^\circ$, $\gamma = 112.230(4)^\circ$, $V = 2255.9(8)$, $\mu = 3.732$, $F(000) = 920.0$, $GooF = 0.936$. A total of 40133 reflections was collected of which 9199 were unique ($R(int) = 0.0734$). $R1$ ($wR2$ all data) = 0.0670 (0.1828) for 526 parameters and 5669 reflections ($I > 2\sigma(I)$).

Kristallographische Daten für **63**: $C_{51}H_{76}EuN_2P_1$, 900.06 g·mol⁻¹, 100K, $P2_1/c$, $a = 1180.29(11)$ pm, $b = 2011.59(18)$ pm, $c = 2085.53(19)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.887(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4845.4(8)$, $\mu = 1.361$, $F(000) = 1896.0$, $GooF = 1.158$. A total of 111513 reflections was collected of which 9525 were unique ($R(int) = 0.0844$). $R1$ ($wR2$ all data) = 0.0549 (0.1424) for 506 parameters and 7799 reflections ($I > 2\sigma(I)$).

Kristallographische Daten für **64**: $C_{29}H_{41}N_2P_1$, 448.61 g·mol⁻¹, 100K, $P2_1/n$, $a = 1207.22(3)$ pm, $b = 1726.35(3)$ pm, $c = 1293.76(3)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.881(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2656.31(10)$, $\mu = 0.122$, $F(000) = 976.0$, $GooF = 1.072$. A total of 29471 reflections was collected of which 5484 were unique ($R(int) = 0.0619$). $R1$ ($wR2$ all data) = 0.0437 (0.1208) for 303 parameters and 4493 reflections ($I > 2\sigma(I)$).

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verwendung des Alkalimetall-Phosphinidenids $[(\text{SiMes})\text{PK}]$ als Präkursor zur Synthese von Hauptgruppen-substituierten Phosphinidenen untersucht. Dieser wurde durch Deprotonierung des „parent“ Phosphinidens $[(\text{SiMes})\text{PH}]$ mit der starken metallorganischen Base Benzylkalium dargestellt. Es handelt sich dabei um einen orangen Feststoff, welcher in aliphatischen/aromatischen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich in Gegenwart von Lösungsmitteln, welche Heteroatome enthalten (wie beispielsweise Ethern) zersetzt. Dieser Präkursor wurde auf sein Reaktionsverhalten gegenüber Hauptgruppen-Elementchloriden der 13., 14. sowie 15. Gruppe untersucht. Des Weiteren wurde ein neuer Präkursor $[(\text{SiDipp})\text{PK}]$ mit einem sterisch anspruchsvolleren NHC-Liganden aus dem bereits literaturbekannten „parent“ Phosphiniden $[(\text{SiDipp})\text{PH}]^{[144]}$, ebenfalls durch Deprotonierung mittels Benzylkalium, dargestellt. Durch die in dieser Arbeit prästentierten Reaktionen der beiden Präkursoren $[(\text{SiMes})\text{PK}]$ und $[(\text{SiDipp})\text{PK}]$ wurde der Einfluss des NHC-Liganden auf die Reaktivität gegenüber Gruppe 13 und Gruppe 14-Elementchloriden untersucht. Eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Hauptgruppen-substituierten Phosphinidene ist in Schema Schema 32 dargestellt.

Reaktion von $[(\text{NHC})\text{PK}]$ mit Halogeniden der Gruppe 15

Zunächst wurde das Reaktionsverhalten gegenüber den Di-*tert*-butylelementchloriden der 15. Gruppe $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) untersucht. Die in den Salzeliminierungs-Reaktionen erhaltenen Verbindungen des Typs $[(\text{SiMes})\text{PEtBu}_2]$ wurden mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-, IR-Spektroskopie, sowie durch Einkristallstruktur- und Elementaranalyse charakterisiert. Erwartungsgemäß vergrößert sich die P-E Bindungslänge mit zunehmender Ordnungszahl von E, was auf den steigenden Atomradius zurückzuführen ist. Gleichzeitig vergrößert sich der $\angle(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-E})$ -Winkel aus demselben Grund. Ausgewählte strukturelle sowie spektroskopische Daten in Tabelle 2 bieten einen Überblick.

Tabelle 2: Ausgewählte strukturelle sowie spektroskopische Daten von $[(\text{SiMes})\text{PEtBu}_2]$.

E =	P	As	Sb	Bi
d(P-E)/pm	219.38(6)	231.33(4)	250.31(5)	260.32(16)
d(C _{NHC} -P)/pm	175.96(17)	175.93(16)	176.35(18)	174.73(69)
$\angle(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-E}) / ^\circ$	104.11(6)	105.21(6)	106.90(6)	109.1(2)
$\delta^{31}\text{P-NMR} / \text{ppm}$	-54.4	-46.6	-72.6	-70.7
$\delta^{13}\text{C-NMR} / \text{ppm}$	188.3	187.9	188.1	186.5
$^1J_{\text{P-C}} / \text{Hz}$	99.5	103.6	111.5	117.7

Auffällig ist, dass die Substitution des phosphorgebundenen Pnicogenatoms nahezu keinen Einfluss auf die $C_{NHC}=P$ Doppelbindung zu haben scheint, da sich sowohl diese Bindungslänge als auch die chemische Verschiebung des C_{NHC} im ^{13}C -NMR Spektrum kaum ändert, dies wird auch durch quantenchemische Rechnungen belegt. Das HOMO der Verbindungen $[(SImes)PEtBu_2]$ ($E = P, As, Sb, Bi$) stellt der π -Anteil der $C=P$ Doppelbindung dar, wohingegen das LUMO ein π^* -Orbital an einem der Mesitylsubstituenten ist.

Reaktion von $[(NHC)PK]$ mit Halogeniden der Gruppe 14

Um das Reaktionsverhalten von $[(SImes)PK]$ gegenüber Gruppe 14-Elementchloriden zu untersuchen wurde eine Reihe an Salzeliminierungsreaktionen mit verschiedenen Gruppe 14-(Di)chloriden wie $(Me_3Si)_3SiCl$, Me_2SiCl_2 , $(Me_2SiCl)_2$, $O(SiMe_2SiMe_2Cl)_2$ oder tBu_2SnCl_2 , durchgeführt. Daraus resultiert eine Vielfalt verschiedener Gruppe 14-substituierter Phosphinidene, die entsprechend vollständig charakterisiert und miteinander, sowie mit literaturbekannten Verbindungen verglichen wurden. Auffällig ist, dass weder im Falle der Reaktion von $[(SImes)PK]$ mit Me_2SiCl_2 noch mit tBu_2SnCl_2 eine zweifache Substitution zu beobachten war, selbst bei der Verwendung eines Überschusses an $[(SImes)PK]$. In diesen Fällen verblieb ein Chlorid-Ligand am Gruppe 14-Atom. Erst bei einer größeren Kettenlänge, wie bei $(Me_2SiCl)_2$ oder $O(SiMe_2SiMe_2Cl)_2$, durch die der Abstand der NHC-Liganden zueinander vergrößert werden konnte, wurde eine Zweifachsubstitution beobachtet. Exemplarisch sind die Molekülstrukturen von $[(SImes)PSiMe_2Cl]$ und $[(SImes)PSiMe_2]_2$ in Abbildung 19 dargestellt sowie ausgewählte strukturelle und spektroskopische Daten der Tetrel-substituierten Phosphinidene in Tabelle 3 aufgeführt.

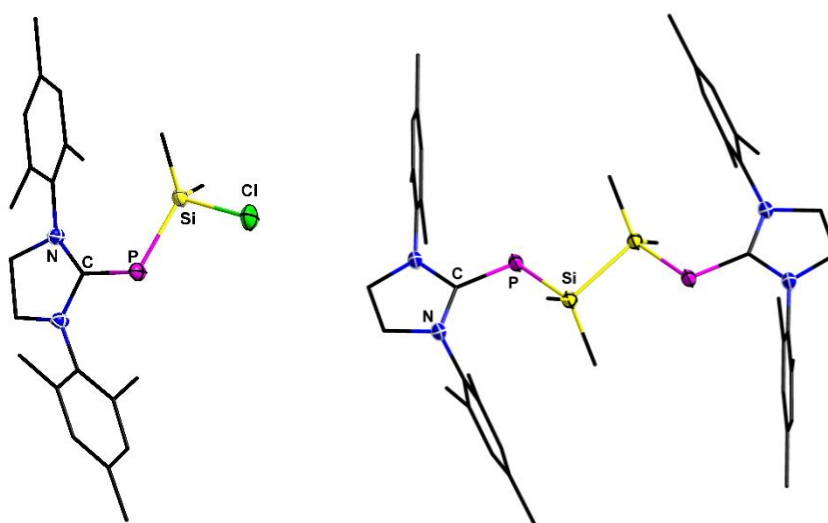


Abbildung 19: Molekülstruktur von $[(SImes)PSiMe_2Cl]$ (links) und $[(SImes)PSiMe_2]_2$ (rechts) im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als sticks/wires dargestellt.

Auch bei diesen Verbindungen wird die C=P Doppelbindung kaum durch die unterschiedliche Substitution mit Tetrelatomen, respektive deren Substituenten, beeinflusst. Die Verschiebung im ^{31}P -NMR Spektrum ist bei diesen Verbindungen nur wenig sensitiv für die unterschiedliche Substitution am Phosphoratom. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die C=P Bindungsordnung gegenüber dem „parent“ Phosphiniden $[(\text{SiMes})\text{PH}]$ kaum verändert ist. Lediglich bei $[(\text{SiMes})\text{PSn}t\text{Bu}_2\text{Cl}]$ wird eine leicht verringerte Bindungsordnung beobachtet.

Tabelle 3: Ausgewählte strukturelle sowie spektroskopische Daten für Tetrel-substituierte Phosphinidene.

	$[(\text{SiMes})\text{PSi}(\text{SiMe}_3)_3]$	$[(\text{SiMes})\text{PSiMe}_2\text{Cl}]$	$[(\text{SiMes})\text{PSiMe}_2]_2$	$[(\text{SiMes})\text{PSn}t\text{Bu}_2\text{Cl}]$
$d(\text{P-T})/\text{pm}$	225.6(1)	221.2(1)	224.2(1)	248.2(1)
$d(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P})/\text{pm}$	175.3(2)	176.6(2)	175.1(1)	176.4(2) – 176.7(2)
$\angle(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-T})/^\circ$	114.4(1)	107.9(1)	109.2(1)	115.1(2) – 115.6(1)
$\delta^{31}\text{P-NMR}/\text{ppm}$	-119.5	-107.7	-108.2	-117.7
$\delta^{29}\text{Si-NMR}/\text{ppm}$	-99.2, -10.7	26.9	-23.7	-
$\delta^{119}\text{Sn-NMR}/\text{ppm}$	-	-	-	-117
$\delta^{13}\text{C-NMR}/\text{ppm}$	186.1	187.3	Nicht detektiert	189.1
$^1J_{\text{P-C}}/\text{Hz}$	121.2	98.6	Nicht detektiert	119.0

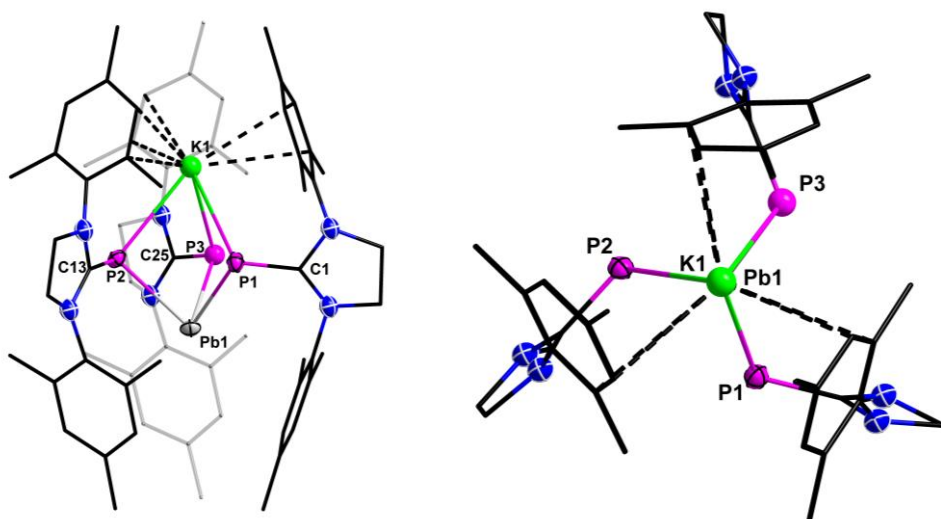


Abbildung 20: Molekülstruktur von $\text{K}[(\text{SiMesP})_3\text{Pb}]$ im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt.

Zur Synthese von niedervalenten Gruppe 14-substituierten Phosphinidenen wurde das Reaktionsverhalten gegenüber den Gruppe 14-Dihaliden untersucht. Diese weisen entweder in

Toluol als Lösungsmittel eine ungenügende Löslichkeit (im Falle von PbBr_2) auf oder sind nur als Addukte mit beispielsweise Ethern (im Falle von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$) zugänglich. Um diese Problemstellung zu umgehen wurden zunächst die SIMes-Addukte der Salze GeCl_2 , SnCl_2 und PbBr_2 dargestellt und charakterisiert. Anschließende Reaktionen dieser Addukte mit $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ in einem optimierten stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 führten zur Bildung der niedervalenten Gruppe 14-at Komplexe $\text{K}[(\text{SIMesP})_3\text{E}]$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), welche mittels ^1H - und ^{31}P -NMR, IR-Spektroskopie, sowie durch Einkristallstruktur- und Elementaranalyse beschrieben wurden. ^{13}C -NMR Spektroskopie war aufgrund der schlechten Löslichkeit der -at Komplexe nicht möglich. Zentrales Motiv dieser -at Komplexe ist eine EP_3K trigonale Bipyramide. Exemplarisch ist die Molekülstruktur von $\text{K}[(\text{SIMesP})_3\text{Pb}]$ in Abbildung 20 dargestellt. Zur Absättigung der Koordinationssphäre der Kaliumionen treten diese zusätzlich in Wechselwirkung mit dem π -System der Mesitylsubstituenten der NHC-Liganden. Der Vergleich der strukturellen sowie spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 4) dieser Verbindungen zeigt viele Übereinstimmungen mit den bereits beschriebenen Verbindungen, mit Ausnahme des Tieffeldshifts im ^{31}P -NMR Spektrum.

Tabelle 4: Ausgewählte strukturelle sowie spektroskopische Daten für $\text{K}[(\text{SIMesP})_3\text{E}]$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

E =	Ge	Sn	Pb
d(P-E)/pm	245.5(4) – 246.5(3)	264.79(28) – 266.24(30)	274.5(19)–278.3(18)
d(C_{NHC} -P)/pm	173.9(3)–174.5(3)	173.8(4)–174.9(4)	174.0(17)–174.6(19)
$\delta^{31}\text{P}$ -NMR /ppm	-11.4	-30.4	-29.7

Um die Bildung dieser at-Komplexe zu unterbinden wurde anschließend das Reaktionsverhalten des sterisch anspruchsvolleren Alkalimetall-Phosphinidenids $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ gegenüber den SIMes-Addukten der Salze GeCl_2 , SnCl_2 und PbBr_2 untersucht. Dabei wurden nach Aufarbeitung intensiv violett farbene Feststoffe $[(\text{SIDippP})_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) (siehe Abbildung 21) erhalten. Beim Vergleich der strukturellen und analytischen Daten dieser Verbindungen (siehe Tabelle 5), mit jenen für $\text{K}[(\text{SIMesP})_3\text{E}]$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) fallen, neben der intensiven Farbe, vor allem die deutlich kürzeren P-M Bindungslängen auf. Auch der sehr deutliche Tieffeldshift im ^{31}P -NMR Spektrum ist offensichtlich. Dies alles deutet auf einen Mehrfachbindungscharakter der P-M Bindungen hin, welcher durch die Überlappung von einem freien Elektronenpaar an den Phosphoratomen mit dem leeren p-Orbital am Tetrelatom zustande kommt.

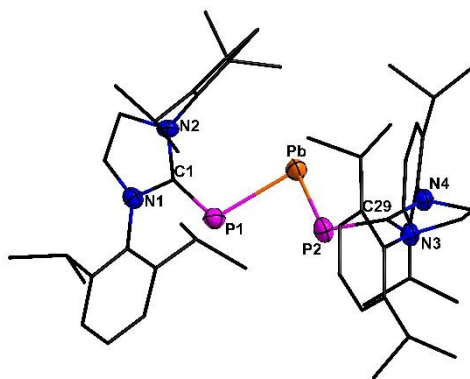


Abbildung 21: Molekülstruktur von $[(\text{SIDippP})_2\text{Pb}]$ im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt.

Tabelle 5: Ausgewählte strukturelle sowie spektroskopische Daten für $[(\text{SIDippP})_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

M =	Ge	Sn	Pb
d(C-P) /pm	177.0(2) – 177.3(2)	176.5(4) – 176.8(5)	174.3(10) – 175.4(10)
d(P-M) /pm	229.6(1) – 230.2(1)	249.2(2) – 249.9(2)	258.0(3) – 258.2(3)
$\angle(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-M}) /^\circ$	104.8(1) – 105.7(1)	104.1(2) – 105.8(2)	103.3(4) – 105.6(3)
$\angle(\text{P-M-P}) /^\circ$	87.4(1)	85.8(3)	84.6(1)
$\delta^{31}\text{P-NMR} / \text{ppm}$	145.2	121.4	118.2
$^1J_{\text{M-P}} / \text{Hz}$	-	1334	1673
$\delta^{13}\text{C-NMR} / \text{ppm}$	191.3	192.3	186.3
Erstes Absorptionsmaximum UV-Vis /nm	542.5	554.0	569.0

Diese Vermutung wurde schließlich durch quantenchemische Rechnungen bestätigt, da die P-M Bindungen WBIs > 1 aufweisen. Den π -Anteil der P-M Bindung bildet das HOMO-2 (siehe Abbildung 22). Das HOMO stellt in allen Verbindungen das freie Elektronenpaar am Tetrelatom, zusammen mit Elektronendichte an den Phosphoratomen, dar.

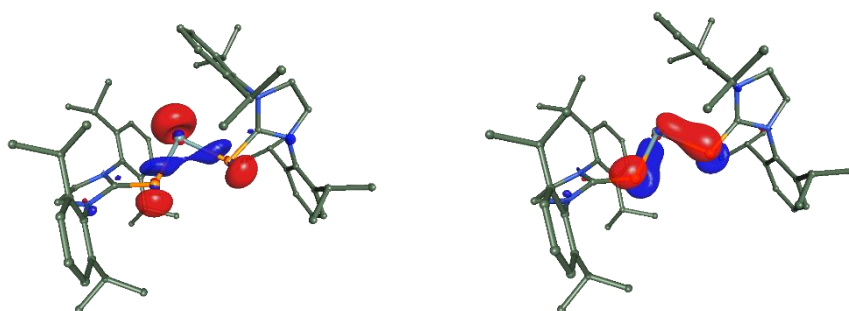


Abbildung 22: HOMO (links) sowie HOMO-2 (rechts) von $[(\text{SIDippP})_2\text{Ge}]$.

Die erneute Reaktion zwischen $[(\text{SDipp})\text{PK}]$ und $[(\text{SImes})\text{MX}_2]$ ($\text{MX}_2 = \text{SnCl}_2, \text{PbBr}_2$), jedoch in einem molaren Verhältnis von 1:1, führte zur Bildung der einfach Phosphinidenid-substituierten Verbindungen $[(\text{SIDippP})\text{SnCl}]_2$ und $[(\text{SIDippP})\text{PbBr}]_2$. Sowohl im Festkörper als auch in Lösung liegen diese Verbindungen als Dimere vor, wobei P_2M_2 -Vierringe ausgebildet werden. Diese zeigen weder verkürzte P-M Bindungen noch Tieffeldshifts im ^{31}P -NMR Spektrum, sodass davon ausgegangen werden kann, dass in diesen Verbindungen die P-M Bindungen keinen Mehrfachbindungscharakter aufweisen. Dies bestätigt, dass die zweifache Substitution, vermutlich aufgrund der dadurch verhinderten Dimerisierung, für die Ausbildung der P-M Mehrfachbindung essentiell ist. Molekulare Verbindungen mit Phosphor-Blei Mehrfachbindungen sind bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Reaktion von $[(\text{NHC})\text{PK}]$ mit Halogeniden der Gruppe 13

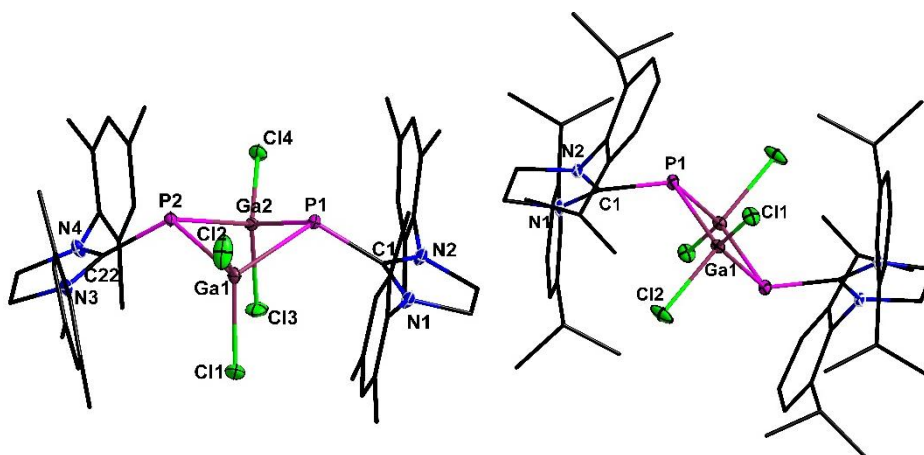


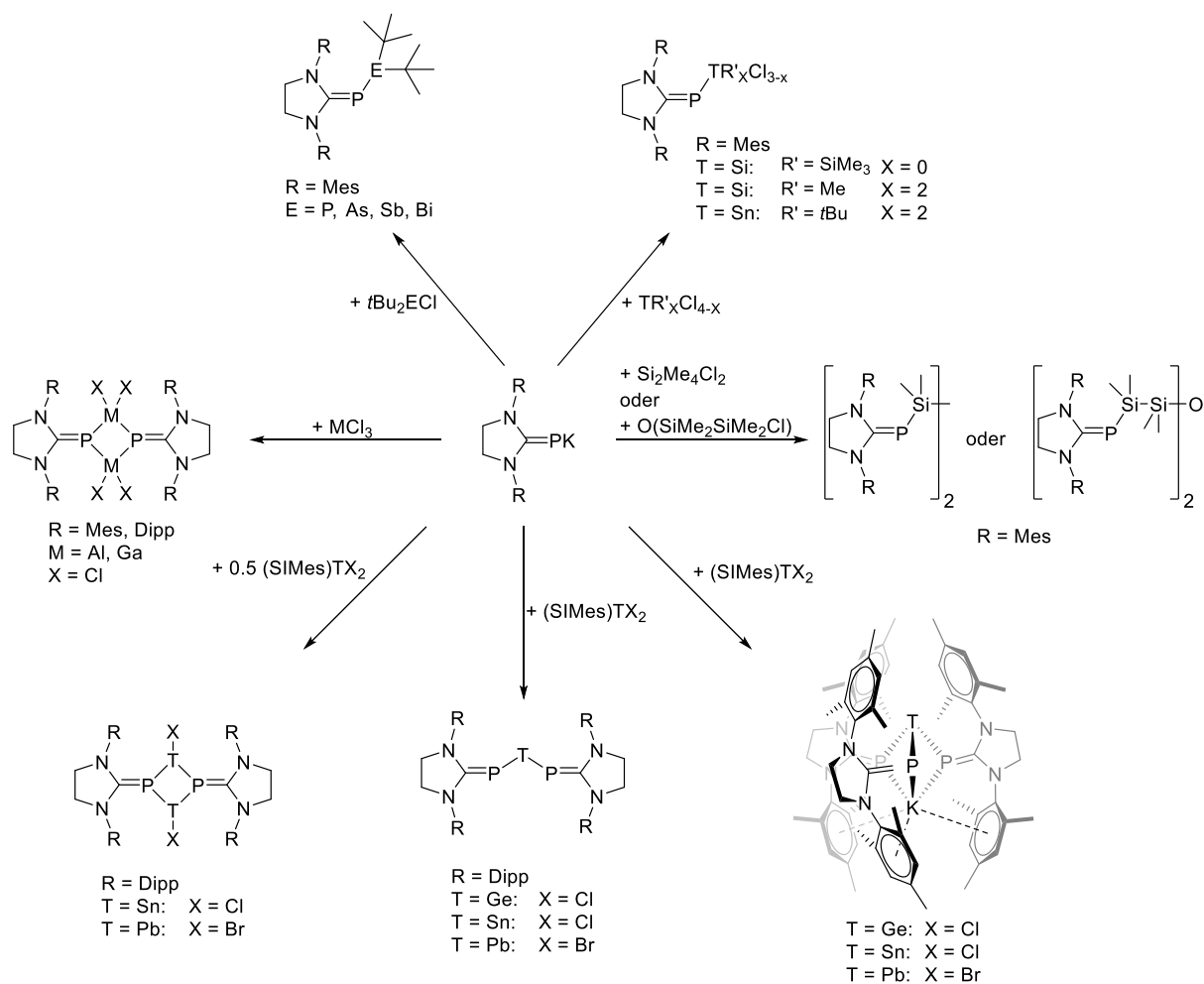
Abbildung 23: Molekülstruktur von $[(\text{SImes})\text{PGaCl}_2]_2$ (links) und $[(\text{SIDipp})\text{PGaCl}_2]_2$ (rechts) im Kristall. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind übersichtshalber ausgeblendet. Die Auslenkungsellipsoide stellen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar, Kohlenstoffatome sind als *sticks/wires* dargestellt.

Die Reaktion der NHC-stabilisierten Phosphinidenide $[(\text{SImes})\text{PK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ mit den Trieltrichloriden MCl_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) führte zur Bildung der zyklischen Gruppe 13/15 Addukte $[(\text{NHC})\text{PMCl}_2]_2$ (siehe Abbildung 23). Die Absättigung des Elektronenmangels am Trielatome wird durch Ausbildung einer *Lewis*-Säure/Base-Wechselwirkung der hypothetischen Monomere und der damit verbundenen Dimerisierung erreicht. Ungewöhnlich bei Verbindungen des Typs $[(\text{NHC})\text{PMCl}_2]_2$ ist, dass der NHC Ligand an dem Gruppe 15-Element gebunden ist. Die Verbindungen $[(\text{SImes})\text{PMCl}_2]_2$ weisen einen gewinkelten P_2M_2 -Zyklus auf, welcher in einer *butterfly*-artigen Geometrie vorliegt und kristallisieren isotyp, wohingegen die Verbindungen des Typs $[(\text{SIDipp})\text{PMCl}_2]_2$ einen planaren, nahezu quadratischen P_2M_2 -Zyklus zeigen. Auch die Orientierung der NHCs im Hinblick auf die P_2M_2 -Ringebene ist unterschiedlich und abhängig vom sterischen Anspruch des verwendeten NHC-Liganden. Während die SImes-Liganden in $[(\text{SImes})\text{PMCl}_2]_2$ eine *cisoid*e Anordnung bevorzugen, bildet SIDipp in $[(\text{SIDipp})\text{PMCl}_2]_2$ eine *trans*

Geometrie in Hinblick auf die P_2M_2 -Ringebene aus. Vergleich der $C_{NHC}=P$ Bindungslänge mit den bisher beschriebenen Verbindungen zeigt eine leichte Aufweitung, was durch die Koordination von zwei starken *Lewis*-Säuren an die Phosphoratome erklärt wird, was zu einer Schwächung der $C=P$ Doppelbindung führt (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Ausgewählte strukturelle sowie spektroskopische Daten für $[(NHC)PMCl_2]_2$ ($M = Al, Ga$).

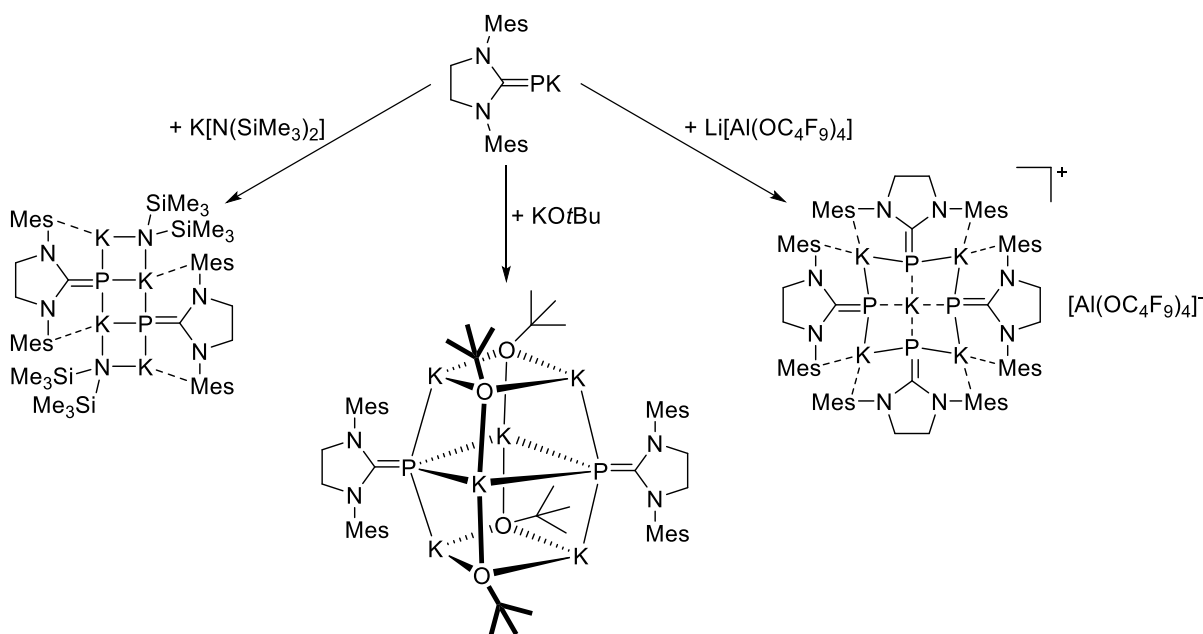
	$[(SiMes)PAICl_2]_2$	$[(SiDipp)PAICl_2]_2$	$[(SiMes)PGaCl_2]_2$	$[(SiDipp)PGaCl_2]_2$
$d(C-P) / pm$	179.3(3) – 179.4(2)	179.5(2) – 180.0(3)	180.0(2) – 180.3(2)	180.8(6) – 182.2(8)
$d(P-M) / pm$	236.1(1) – 237.8(2)	234.1(2) – 239.6(2)	236.2(1) – 237.5(1)	235.0(2) – 239.6(2)
$d(M-Cl) / pm$	213.0(1) – 213.8(1)	212.3(9) – 216.1(1)	216.9(1) – 218.4(1)	217.0(2) – 224.4(2)
$\angle (C-P-M) / ^\circ$	115.6(1) – 118.4(1)	106.6(1) – 128.8(1)	113.0(1) – 116.3(1)	104.2(2) – 124.3(2)
$\angle (P-M-P) / ^\circ$	83.9(1) – 84.2(1)	87.7(1) – 93.2(1)	83.6(1) – 86.0(1)	93.0(1) – 96.0(1)
$\angle (M-P-M) / ^\circ$	86.0(1) – 86.5(1)	86.8(1) – 92.3(1)	83.6(1) – 83.9(1)	84.0(1) – 87.0(1)
$\delta^{31}P-NMR / ppm$	–136.8 (bs)	–127.7 (bs)	–103.0 (s)	–75.8 (s)



Schema 32: Übersicht über im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Hauptgruppen-substituierten Phosphinidene.

Lösliche Phosphinidenide

Das Alkalimetall-Phosphinidenid $[(\text{SiMe}_3)\text{PK}]$ ist in aromatischen sowie aliphatischen Lösungsmitteln unlöslich, wohingegen es sich in beispielsweise Ethern zersetzt. Dies kann zu Problemen in den anschließenden Salzeliminierungs-Reaktionen führen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Hauptgruppenchlorid ebenfalls eine schlechte Löslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln (meist Toluol) aufweist. Ein Ansatz dieses Problem zu lösen war es das Alkalimetall-Phosphinidenid $[(\text{SiMe}_3)\text{PK}]$ durch Reaktion mit anderen Alkalimetallsalzen in lösliche Komplexe zu überführen. Diese Strategie zeigte sich erfolgreich für die Alkalimetallsalze $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, KOtBu und $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (hier konnte zunächst ein Komplex durch Umsetzung von $[(\text{SiMe}_3)\text{PK}]$ und *in situ* dargestelltem $\text{K}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ erhalten werden, später zeigte sich jedoch, dass in Umsetzungen mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ das gleiche Produkt erhalten wurde).



Schema 33: Synthese von in Toluol löslichen NHC-stabilisierten K/P-Clustern.

Dabei kam es zur Bildung der Cluster $[\text{K}_4(\text{SiMe}_3\text{P})_2((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2]$, $[\text{K}_6(\text{SiMe}_3\text{P})_2(\text{tBuO})_4]$ sowie dem Komplexkation $[\text{K}_5(\text{SiMe}_3\text{P})_4][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^+$, welche nach meinem Kenntnisstand die ersten in der Literatur beschriebenen NHC-stabilisierten K/P-Cluster sind.

Die Cluster zeigen, abhängig von dem Salz aus dem sie entstanden sind, unterschiedliche Gestalten wie Leiterstrukturen, fassartige Cluster, sowie das fensterartige Komplexkation $[\text{K}_5(\text{SiMe}_3\text{P})_4]^+$. Durch ihre Löslichkeit weisen diese Verbindungen eine deutliche größere Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit auf. Im ^{31}P -NMR Spektrum zeigen diese Verbindungen Signale bei chemischen Verschiebungen in einem sehr engen Bereich von -37.2 ppm für $[\text{K}_4(\text{SiMe}_3\text{P})_2((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2]$ bis hin zu -43.4 ppm für $[\text{K}_5(\text{SiMe}_3\text{P})_4][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]^+$, was wiederum bestätigt, dass die ^{31}P -NMR Spektroskopie nicht sehr empfindlich für die verschiedenen

Koordinationszahlen (drei oder vier) sowie -geometrien ist. Die C=P Bindungslängen der Komplexe sind ein wenig kürzer als in den bisher beschriebenen Verbindungen, was auf einen leicht höheren Doppelbindungscharakter der C=P Bindung, aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Phosphoratom, hindeutet. Diese Möglichkeit, flexibel Elektronendichte zum NHC zu verschieben, erklärt zudem auch die, gegenüber den bisher vorgestellten Verbindungen, kaum veränderte chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR Spektrum und verdeutlicht zudem die elektronische Flexibilität der Phosphinidenid-Liganden $[(\text{NHC})\text{P}]^-$. In Tabelle 7 sind ausgewählte strukturelle sowie analytische Daten der NHC-stabilisierten K/P-Cluster aufgeführt.

Tabelle 7: Ausgewählte strukturelle sowie spektroskopische Daten für NHC-stabilisierten K/P-Cluster.

	$[\text{K}_4(\text{SIMesP})_2((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2]$	$[\text{K}_6(\text{SIMesP})_2(\text{tBuO})_4]$	$[\text{K}_5(\text{SIMesP})_4]^+$
$d(\text{P-K})/\text{pm}$	323.0(2) – 330.8(2)	334.2(2) – 340.1(2)	319.24(19) – 334.03(20)
$d(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P})/\text{pm}$	170.9(4) – 172.7(4)	171.0(3)	171.4(6) – 173.2(6)
$\delta^{13}\text{C-NMR} / \text{ppm}$	182.0	181.1	184.5
$^1J_{\text{C-P}} / \text{Hz}$	75.6	89.5	98.5
$\delta^{31}\text{P-NMR} / \text{ppm}$	-37.2	-38.5	-43.4

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich die Alkalimetall-Phosphinidenide $[(\text{SIMes})\text{PK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ als Präkursoren für die Darstellung einer großen Vielfalt verschiedener Hauptgruppen-substituierter Phosphinidene eignen. Davon ausgehend wurde in ausgewählten Fällen der Einfluss des am Phosphoratom gebundenen NHC-Liganden untersucht. Zudem wurden einige lösliche Phosphinidenid-Cluster dargestellt, welche zukünftig in Reaktionen als Präkursoren eingesetzt werden können, die bisher aufgrund der schlechten Löslichkeit der Edukte nicht möglich waren. Außerdem können mit Hilfe des in Kapitel 4.4 vorgestellten, im Rückgrat Methyl-substituierten, Phosphinidens $[(\text{Me}_2\text{IDipp})\text{PH}]$ die Auswirkungen von einer verminderten π -Akzeptorfähigkeit auf die Reaktivität des daraus zu synthetisierenden Phosphinidenids, sowie die physikalischen und chemischen Unterschiede der Produkte aus anschließenden Salzeliminierungsreaktionen, untersucht werden. Auch die Deprotonierung von NHC-stabilisierten „parent“ Arsinidenen $[(\text{NHC})\text{AsH}]$ mit anschließender Untersuchung des Reaktionsverhaltens gegenüber Haupt- und Nebengruppenchloriden liegt im Fokus zukünftiger Untersuchungen. Ein weiterer Schwerpunkt stellt die Synthese von monomeren Aluminium-substituierten Phosphinidenen mit einer Aluminium-Phosphor-Mehrfachbindung dar. Auch die Reduktion der Verbindungen $[(\text{SIDippP})\text{SnCl}]_2$ und $[(\text{SIDippP})\text{PbBr}]_2$ zu niedervalenten Spezies der schweren Tetrele Zinn und Blei, sollten zentraler Bestandteil weiterer Forschungen sein.

6. Summary

This work presents the usage of the alkalimetal-phosphinidenide $[(\text{SiMe}_3)\text{PK}]$ as a precursor for the synthesis of main group substituted phosphinidenes. This precursor was obtained through deprotonation of the “parent” phosphinidene $[(\text{SiMe}_3)\text{PH}]$ with benzyl potassium as an orange powder, which is insoluble in aliphatic/aromatic solvents. Although, it is not stable in solvents containing heteroatoms (like for example ethers). This precursor was examined regarding its reaction behavior towards group 13, 14 and 15 chlorides. Furthermore a novel precursor $[(\text{SiDipp})\text{PK}]$, bearing the sterically more demanding NHC ligand, was obtained in a deprotonation reaction of the literature known “parent” phosphinidene $[(\text{SiDipp})\text{PH}]$ ^[144]. Subsequent reactions of these precursors $[(\text{SiDipp})\text{PK}]$ and $[(\text{SiMe}_3)\text{PK}]$ towards group 13 and 14 chlorides offered the opportunity of investigating the influence of the NHC ligand with respect to its reactivity. An overview of the main group substituted phosphinidenes synthesized in this work is presented in Scheme 34.

Reaction of $[(\text{NHC})\text{PK}]$ with halides of Group 15

Initially, the reactivity of $[(\text{SiMe}_3)\text{PK}]$ towards di-*tert*-butyl chlorides of group 15 elements $t\text{Bu}_2\text{ECl}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) was analyzed. In salt elimination reactions, compounds of the type $[(\text{SiMe}_3)\text{PEtBu}_2]$ were obtained and examined with means of ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR, IR spectroscopy, as well as elemental and X-ray analysis. As expected, the P-E bondlength increases with rising atomic numbers due to the atomic radius. Simultaneously the $\angle(\text{C}_{\text{NHC}}-\text{P}-\text{E})$ angles are raising for the same reason. Selected structural and spectroscopical data are presented in Table 8.

Table 8: Selected structural and spectroscopical data of $[(\text{SiMe}_3)\text{PEtBu}_2]$.

E =	P	As	Sb	Bi
d(P-E)/pm	219.38(6)	231.33(4)	250.31(5)	260.32(16)
d(C _{NHC} -P)/pm	175.96(17)	175.93(16)	176.35(18)	174.73(69)
$\angle(\text{C}_{\text{NHC}}-\text{P}-\text{E}) / ^\circ$	104.11(6)	105.21(6)	106.90(6)	109.1(2)
$\delta^{31}\text{P-NMR} / \text{ppm}$	-54.4	-46.6	-72.6	-70.7
$\delta^{13}\text{C-NMR} / \text{ppm}$	188.3	187.9	188.1	186.5
$^1J_{\text{P-C}} / \text{Hz}$	99.5	103.6	111.5	117.7

It is also striking, that the substitution of the phosphorus bound pnictogen atom seems to have almost no influence on the $\text{C}_{\text{NHC}}=\text{P}$ double bond, since both, the bond length as well as the chemical shift in the ^{13}C NMR spectrum, hardly change, which is verified by quantumchemical calculations. The HOMO of the compounds $[(\text{SiMe}_3)\text{PEtBu}_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) represents the π -part of the $\text{C}=\text{P}$ double bond, whereas the LUMO consists of a π^* -orbital situated on one mesityl substituent.

Reaction of [(NHC)PK] with halides of Group 14

To investigate the reaction behavior of [(SImes)PK] towards group 14 chlorides, a series of salt elimination reactions with various group 14 (di)halides such as $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$, Me_2SiCl_2 , $(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$, $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ or $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ were performed. These reactions yielded in a series of different group 14 substituted phosphinidenes, which were fully characterized. Neither in the reaction of [(SImes)PK] with Me_2SiCl_2 nor with $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ a twofold substitution occurred, even when an excess of [(SImes)PK] was used, yielding compounds where one chloride ligand at the group 14 atom remained. Twofold substitution was observed for group 14 dihalides exhibiting larger chain lengths, such as $(\text{Me}_2\text{SiCl})_2$ or $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$, due to the increased distance between the NHC-ligands. In Figure 24 the molecular structure of [(SImes)PSiMe₂Cl] and [(SImes)PSiMe₂]₂ are shown exemplarily and selected structural and spectroscopic data for the tetrel substituted phosphinidenes are presented in Table 9.

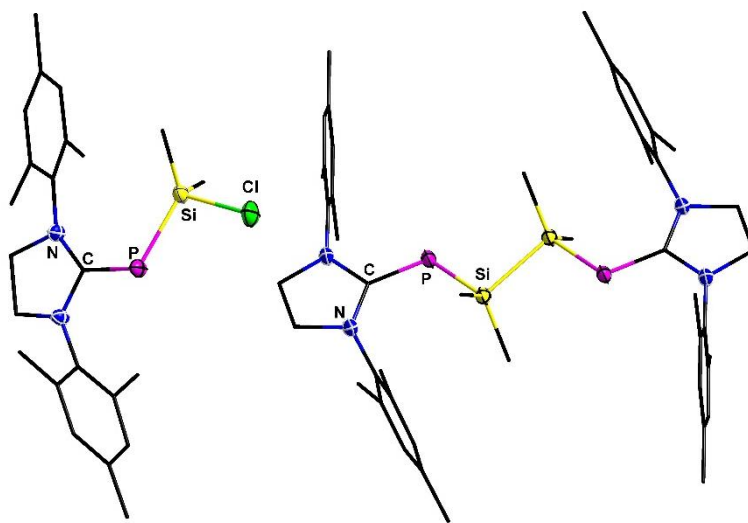
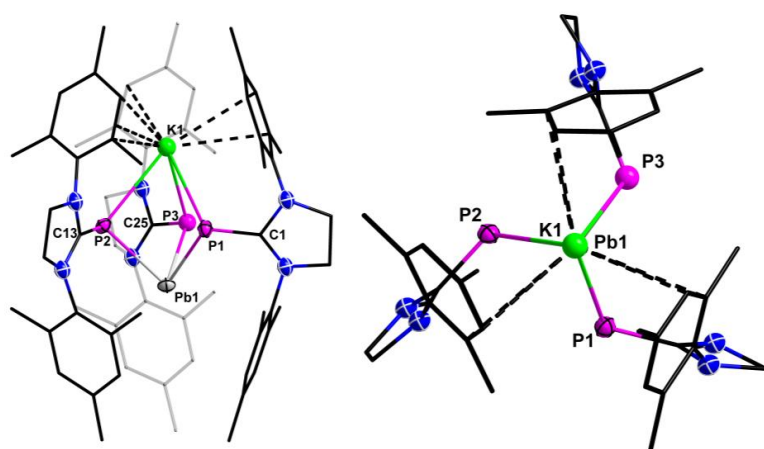


Figure 24: Molecular structure of [(SImes)PSiMe₂Cl] (left) and [(SImes)PSiMe₂]₂ (right). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as *wires/sticks* for better visibility.

Remarkable here, once again, is that the C=P double bond is hardly influenced by the substitution with different tetrel atoms or by their substituents. The chemical shift in ^{31}P NMR spectra is also less affected, showing that the ^{31}P NMR spectroscopy shows only little sensitivity towards the different substitution at the phosphorous atom. Quantumchemical calculations exhibit that the C=P bond order is almost unchanged compared to the “parent” phosphinidene [(SImes)PH], with the exception of [(SImes)PSntBu₂Cl], which has a slightly reduced bond order.

Table 9: Selected structural and spectroscopical data of tetrel substituted phosphinidenes.

	$[(\text{SiMe})\text{PSi}(\text{SiMe}_3)_3]$	$[(\text{SiMe})\text{PSiMe}_2\text{Cl}]$	$[(\text{SiMe})\text{PSiMe}_2]_2$	$[(\text{SiMe})\text{PSn}t\text{Bu}_2\text{Cl}]$
$d(\text{P-T})/\text{pm}$	225.6(1)	221.2(1)	224.2(1)	248.2(1)
$d(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P})/\text{pm}$	175.3(2)	176.6(2)	175.1(1)	176.4(2) – 176.7(2)
$\angle(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-T}) / ^\circ$	114.4(1)	107.9(1)	109.2(1)	115.1(2) – 115.6(1)
$\delta^{31}\text{P-NMR} / \text{ppm}$	-119.5	-107.7	-108.2	-117.7
$\delta^{29}\text{Si-NMR} / \text{ppm}$	-99.2, -10.7	26.9	-23.7	-
$\delta^{119}\text{Sn-NMR} / \text{ppm}$	-	-	-	-117
$\delta^{13}\text{C-NMR} / \text{ppm}$	186.1	187.3	Not observed	189.1
$^1J_{\text{P-C}} / \text{Hz}$	121.2	98.6	Not observed	119.0

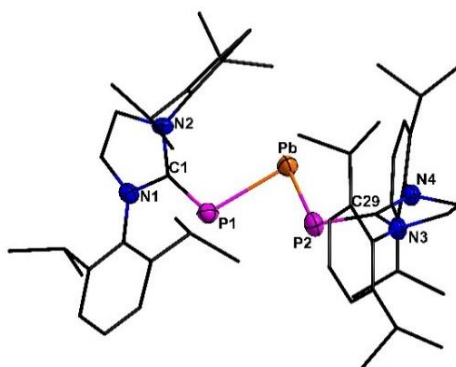
Figure 25: Molecular structure of $\text{K}[(\text{SiMeP})_3\text{Pb}]$. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for $\text{K}[(\text{SiMeP})_3\text{Pb}]$ represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as *wires/sticks* for better visibility.

For the synthesis of low-valent group 14 substituted phosphinidenes, the reaction behavior of $[(\text{SiMe})\text{PK}]$ towards the group 14 dihalides was investigated. These exhibit an insufficient solubility in toluene (for PbBr_2), or are only accessible as adducts, for example with ethers (for $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$). To avoid these problems, the SiMe adducts of the salts GeCl_2 , SnCl_2 and PbBr_2 were prepared and characterized. Subsequent reaction of these adducts with $[(\text{SiMe})\text{PK}]$ in an optimized molar ratio of 1:3 yielded the low-valent -ate complexes $\text{K}[(\text{SiMeP})_3\text{E}]$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), which were characterized by means of ^1H , ^{13}C und ^{31}P NMR, IR spectroscopy, as well as elemental and X-ray analysis. Due to the insufficient solubility of the -ate complexes ^{13}C NMR spectroscopy was not possible. Exemplarily, the molecular structure of $\text{K}[(\text{SiMeP})_3\text{Pb}]$ is displayed in Figure 25. The saturation of the coordination sphere of the potassium ions is achieved by additional interaction with the π -system of the mesityl substituents. Comparison of the structural as well as spectroscopical data (see Table 10) exhibits many resemblances with the already mentioned compounds, with the exception of the downfield shift in ^{31}P NMR spectroscopy.

Table 10: Selected structural and spectroscopic data of $K[(\text{SImesP})_3\text{E}]$ (E = Ge, Sn, Pb).

E =	Ge	Sn	Pb
d(P-E)/pm	245.5(4) – 246.5(3)	264.79(28) – 266.24(30)	274.5(19) – 278.3(18)
d(C _{NHC} -P)/pm	173.9(3) – 174.5(3)	173.8(4) – 174.9(4)	174.0(17) – 174.6(19)
δ ³¹ P-NMR /ppm	–11.4	–30.4	–29.7

To avoid the formation of these –ate complexes the reaction behavior of the sterically demanding alkalimetal-phosphinidenide $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ towards the SImes adducts of the salts GeCl_2 , SnCl_2 and PbBr_2 was investigated. After work-up, violet-colored solids $[(\text{SIDippP})_2\text{M}]$ (M = Ge, Sn, Pb) (see Figure 26) were obtained. Comparison of the structural and analytical data (see Table 11) with those for $K[(\text{SImesP})_3\text{E}]$ (E = Ge, Sn, Pb), in addition to the intense staining, especially the much shorter P-M bonds strike out. The very significant downfield shift in ³¹P NMR spectra is also evident. All these observations indicate a multiple bond character of the P-M bond, which results from an overlap of the lone pair at the phosphorous atom with the empty p-orbital at the tetrel atom.

Figure 26: Molecular structure of $[(\text{SIDippP})_2\text{Pb}]$. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids for $[(\text{SIDippP})_2\text{Pb}]$ represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as *wires/sticks* for better visibility.Table 11: Selected structural and spectroscopic data of $[(\text{SIDippP})_2\text{M}]$ (M = Ge, Sn, Pb).

M =	Ge	Sn	Pb
d(C-P) /pm	177.0(2) – 177.3(2)	176.5(4) – 176.8(5)	174.3(10) – 175.4(10)
d(P-M) /pm	229.6(1) – 230.2(1)	249.2(2) – 249.9(2)	258.0(3) – 258.2(3)
$\angle(\text{C}_{\text{NHC}}\text{-P-M}) /^\circ$	104.8(1) – 105.7(1)	104.1(2) – 105.8(2)	103.3(4) – 105.6(3)
$\angle(\text{P-M-P}) /^\circ$	87.4(1)	85.8(3)	84.6(1)
δ ³¹ P-NMR /ppm	145.2	121.4	118.2
$^1J_{\text{M-P}} / \text{Hz}$	-	1334	1673
δ ¹³ C-NMR /ppm	191.3	192.3	186.3
First absorption maximum UV-Vis /nm	542.5	554.0	569.0

This presumption was confirmed by quantumchemical calculations with the fact that the P-M bond exhibits a WBI greater than one. The π -part of the P-M bond forms the HOMO-2 (see Figure 27).

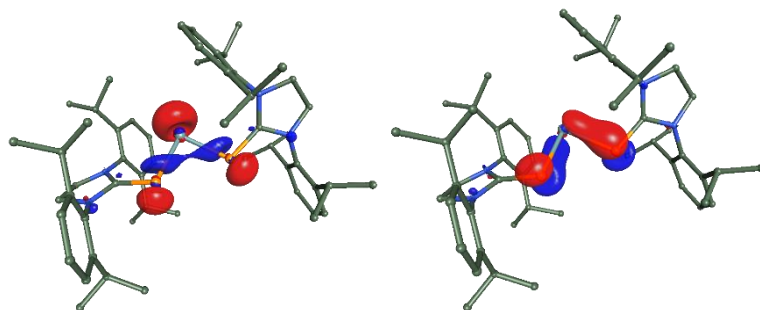


Figure 27: HOMO (left) and HOMO-2 (right) of [(SIDippP)₂Ge].

However, if the reaction between [(SDipp)PK] and [(SImes)MX₂] (MX₂ = SnCl₂, PbBr₂) is carried out in a 1:1 molar ratio, the mono phosphinidenide substituted compounds [(SIDippP)SnCl]₂ and [(SIDippP)PbBr]₂ are obtained. Both, in solid state as well as in solution, these compounds exist as dimers, forming P₂M₂ four-membered cycles. These show no shortened P-M bonds and also no low-field shift in ³¹P NMR spectroscopy is observed, leading to the assumption, that these compounds do not exhibit multiple P-M bond character. Thus, it has been shown, that the twofold substitution, presumably because no dimerization takes place, appears to be essential for the formation of a P-M multiple bond. Molecular compounds with phosphorus-lead multiple bonds are, to the best of my knowledge, not previously described in the literature.

Reaction of [(NHC)PK] with halides of Group 13

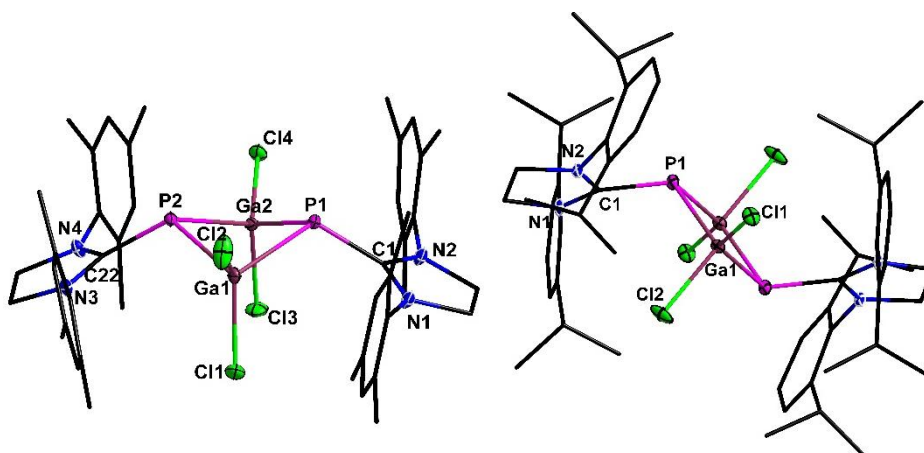


Figure 28: Molecular structure of [(SImes)PGaCl₂]₂ (left) and [(SIDipp)PGaCl₂]₂ (right). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids represent a 50% probability level, carbon atoms are shown as *wires/sticks* for better visibility.

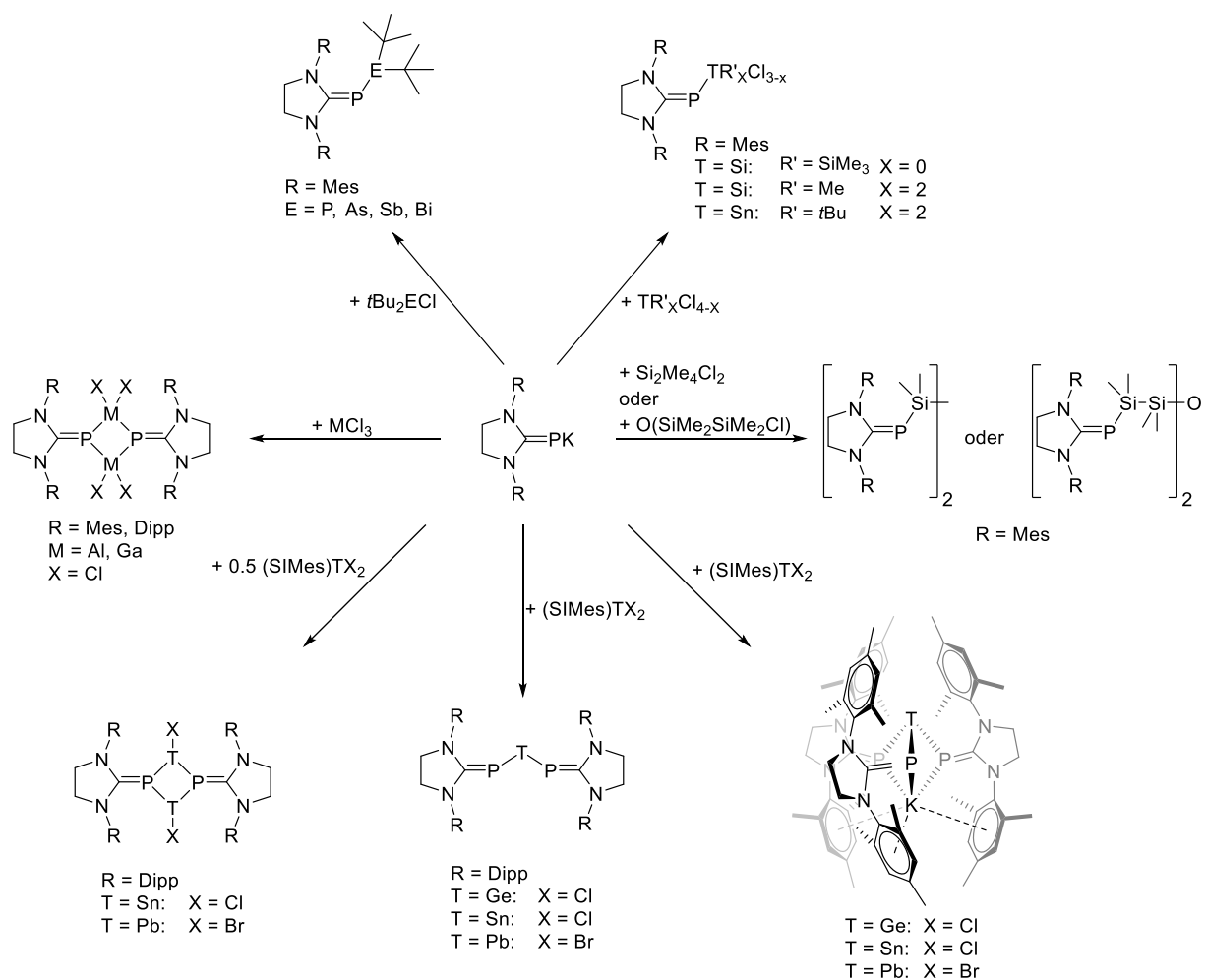
The reaction of the NHC-stabilized phosphinidenides [(SImes)PK] und [(SIDipp)PK] with the triel trichlorides MCl₃ (M = Al, Ga) led to the formation of the cyclic 13/15 adducts [(NHC)PMCl₂]₂ (see

Figure 28). The saturation of the electron deficiency at the triel atom is achieved by the formation of a *Lewis* acid/base interaction of the hypothetical monomers and associated dimerization. Unusual for compounds of the type $[(\text{NHC})\text{PMCl}_2]_2$ is, that the NHC ligand is bound at the group 15 element. The compounds $[(\text{SIMes})\text{PMCl}_2]_2$ exhibit a folded P_2M_2 cycle, which shows a *butterfly* conformation, whereas the compounds of the type $[(\text{SIDipp})\text{PMCl}_2]_2$ show a planar, nearly square P_2M_2 cycle. The orientation of the NHCs with respect to the P_2M_2 ring plane is different and depending on the sterical demand of the NHC ligand. While the SIMes ligand in $[(\text{SIMes})\text{PMCl}_2]_2$ prefers a *cisoidal* conformation, SIDipp in $[(\text{SIDipp})\text{PMCl}_2]_2$ forms a *trans* geometry with respect to the P_2M_2 ring plane.

Table 12: Selected structural and spectroscopical data of $[(\text{NHC})\text{PMCl}_2]_2$ (M = Al, Ga).

	$[(\text{SIMes})\text{PAlCl}_2]_2$	$[(\text{SIDipp})\text{PAlCl}_2]_2$	$[(\text{SIMes})\text{PGaCl}_2]_2$	$[(\text{SIDipp})\text{PGaCl}_2]_2$
d(C-P) /pm	179.3(3) – 179.4(2)	179.5(2) – 180.0(3)	180.0(2) – 180.3(2)	180.8(6) – 182.2(8)
d(P-M) /pm	236.1(1) – 237.8(2)	234.1(2) – 239.6(2)	236.2(1) – 237.5(1)	235.0(2) – 239.6(2)
d(M-Cl) /pm	213.0(1) – 213.8(1)	212.3(9) – 216.1(1)	216.9(1) – 218.4(1)	217.0(2) – 224.4(2)
\angle (C-P-M) /°	115.6(1) – 118.4(1)	106.6(1) – 128.8(1)	113.0(1) – 116.3(1)	104.2(2) – 124.3(2)
\angle (P-M-P) /°	83.9(1) – 84.2(1)	87.7(1) – 93.2(1)	83.6(1) – 86.0(1)	93.0(1) – 96.0(1)
\angle (M-P-M) /°	86.0(1) – 86.5(1)	86.8(1) – 92.3(1)	83.6(1) – 83.9(1)	84.0(1) – 87.0(1)
δ ^{31}P -NMR /ppm	–136.8 (bs)	–127.7 (bs)	–103.0 (s)	–75.8 (s)

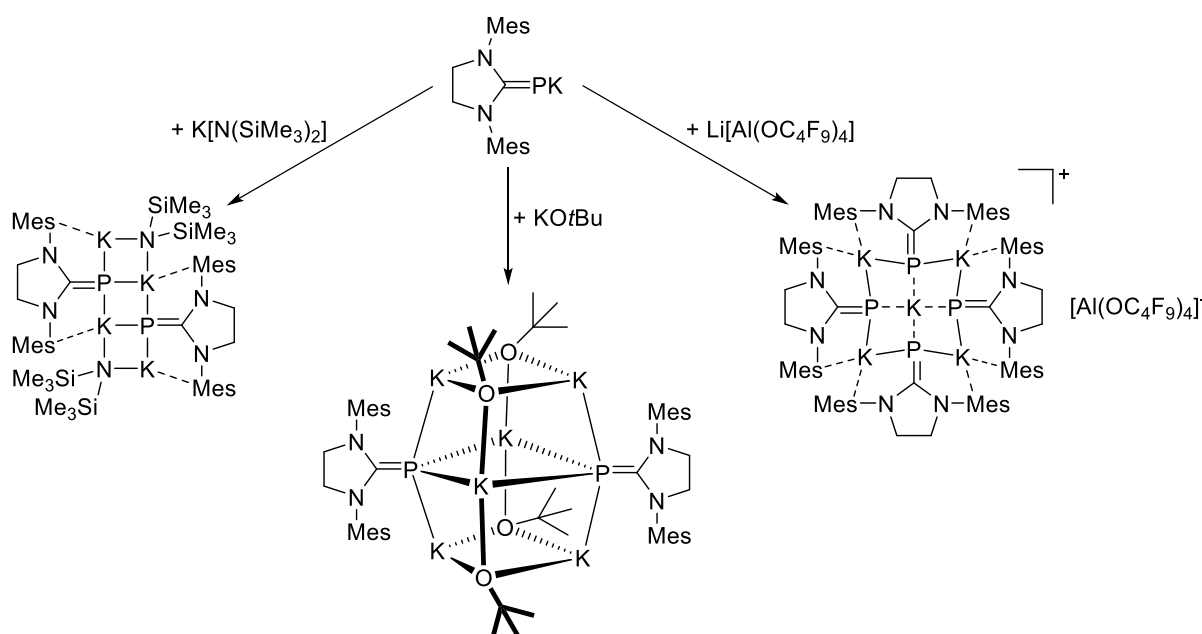
The comparison of the $\text{C}_{\text{NHC}}=\text{P}$ bond length with the compounds described previously shows a slight elongation, which can be explained by the coordination of two strong *Lewis* acids to the phosphorous atoms, leading to a weakening of the $\text{C}_{\text{NHC}}=\text{P}$ double bond (see Table 12).



Scheme 34: Overview of the main group substituted phosphinidenes synthesized in this work.

Soluble phosphinidenides

The alkali metal phosphinidenide $[(\text{SiMe}_3)\text{PK}]$ is insoluble in aromatic and aliphatic solvents, whereas it decomposes in ethers. This can cause problems in subsequent salt elimination reactions, especially when the main group chloride also has a poor solubility in the used solvents (usually toluene). Therefore, to solve this problem, the conversion of the alkali metal phosphinidenide $[(\text{SiMe}_3)\text{PK}]$ into soluble complexes by the reaction with alkali metal salts was performed. This strategy was successful for the alkali metal salts $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, KOtBu and $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$ (at first a complex was formed in a reaction between $[(\text{SiMe}_3)\text{PK}]$ and *in situ* generated $\text{K}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$, but later it was found that the same product was obtained from reactions with $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$).



Scheme 35: Synthesis of toluene soluble NHC-stabilized K/P-Clusters.

The above mentioned reaction yielded the clusters $[\text{K}_4(\text{SiMe}_3\text{P})_2((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2]$, $[\text{K}_6(\text{SiMe}_3\text{P})_2(\text{tBuO})_4]$ as well as the complexation $[\text{K}_5(\text{SiMe}_3\text{P})_4][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$, which to my knowledge, are the first NHC-stabilized K/P-clusters described in the literature.

Due to their solubility, these compounds have a significant greater sensitivity towards moisture. In the ^{31}P NMR spectra these compounds exhibit chemical shifts in a narrow range from -37.2 ppm for $[\text{K}_4(\text{SiMe}_3\text{P})_2((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2]$ to -43.4 ppm for $[\text{K}_5(\text{SiMe}_3\text{P})_4][\text{Al}(\text{OC}_4\text{F}_9)_4]$, which shows that the ^{31}P NMR spectroscopy is not very sensitive to the different coordination numbers (three or four) as well as -geometries. The $\text{C}=\text{P}$ bond lengths are a bit shortened in comparison with the previous mentioned compounds, indicating a slightly higher double bond character of the $\text{C}=\text{P}$ bond, due to the elevated electron density at the phosphorus atom. The possibility of flexible shifting electron

density towards the NHC ligand explains the nearly unchanged signals in the ^{31}P NMR spectra compared to the previous mentioned compounds. Furthermore, this clarified the electronic flexibility of the phosphinidenide ligands $[(\text{NHC})\text{P}]^-$. Table 13 lists selected structural and analytical data for the NHC-stabilized K/P-clusters.

Table 13: Selected structural and analytical data for NHC-stabilized K/P-clusters.

	$[\text{K}_4(\text{SiMesP})_2((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2]$	$[\text{K}_6(\text{SiMesP})_2(t\text{BuO})_4]$	$[\text{K}_5(\text{SiMesP})_4]^+$
$d(\text{P-K})/\text{pm}$	323.0(2) – 330.8(2)	334.2(2) – 340.1(2)	319.24(19) – 334.03(20)
$d(\text{C}_{\text{NHC}}-\text{P})/\text{pm}$	170.9(4) – 172.7(4)	171.0(3)	171.4(6) – 173.2(6)
$\delta^{13}\text{C-NMR}/\text{ppm}$	182.0	181.1	184.5
$^1\text{J}_{\text{C-P}}/\text{Hz}$	75.6	89.5	98.5
$\delta^{31}\text{P-NMR}/\text{ppm}$	–37.2	–38.5	–43.4

This work concludes that the alkalimetal-phosphinidenides $[(\text{SiMes})\text{PK}]$ und $[(\text{SIDipp})\text{PK}]$ are suitable precursors for the preparation of a number of different main group substituted phosphinidenes. Furthermore the influence of the phosphorus atom bounded NHC ligand was investigated. In addition, several soluble phosphinidenide clusters were obtained, which can be used in the future as precursors in reactions that were hindered by poor solubility of the starting material. In addition, the backbone methyl substituted, phosphinidene $[(^{\text{Me}2}\text{IDipp})\text{PH}]$, presented in chapter 4.4, gives rise to the opportunity of examining the effects of reduced π -acceptor capacity regarding the reactivity of the phosphinidenide, synthesized by deprotonation. Subsequent salt elimination reactions and the examination of the products concerning the physical and chemical differences, based on the reduced π -acceptor capacity, in comparison with the compounds presented in this work will be focused. The deprotonation of NHC-stabilized “parent” arsinidenes $[(\text{NHC})\text{AsH}]$ with the following investigation of the reaction behavior towards main group as well as transition metal halides is also part of future projects. Another key area is the synthesis of monomeric aluminum substituted phosphinidenes with a multiple aluminum-phosphorus bond. The reduction of the compounds $[(\text{SIDippP})\text{SnCl}]_2$ and $[(\text{SIDippP})\text{PbBr}]_2$ to low-valent species of the heavy tetrels tin and lead should be a central component of further research.

7. Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. unserer Zeit* **1998**, 32, 6–14.
- [2] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913–921.
- [3] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510, 485–496.
- [4] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940–6952.
- [5] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494–494.
- [6] A. J. Arduengo, M. Kline, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363.
- [7] A. Doddi, M. Peters, M. Tamm, *Chem. Rev.* **2019**, DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00791.
- [8] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768–2813.
- [9] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612–3676.
- [10] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9678–9842.
- [11] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3445–3478.
- [12] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39–92.
- [13] K. K. Irikura, W. A. Goddard, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 48–51.
- [14] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862–892.
- [15] H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9457–9492.
- [16] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953–2956.
- [17] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, 28, 5395–5404.
- [18] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2416–2425.
- [19] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, 32, 5269–5272.
- [20] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2939–2943.
- [21] P. Horeglad, G. Szczepaniak, M. Dranka, J. Zachara, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1171–1173.
- [22] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5705–5709.
- [23] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810–8849.
- [24] M. A. Beswick, C. N. Harmer, A. D. Hopkins, M. A. Paver, P. R. Raithby, D. S. Wright, *Polyhedron* **1998**, 17, 745–748.
- [25] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, 326, 556–559.
- [26] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, 326, 556–559.
- [27] P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 596–609.

- [28] K. Oefele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
- [29] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.
- [30] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [31] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [32] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246.
- [33] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.
- [34] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [35] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765.
- [36] A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243–251.
- [37] R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1104–1110.
- [38] G. Hilt, P. Bolze, I. Kieltsch, *Chem. Commun.* **2005**, *2*, 1996.
- [39] B. Gradel, E. Brenner, R. Schneider, Y. Fort, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5689–5692.
- [40] M.-L. Teyssot, A.-S. Jarrousse, A. Chevy, A. De Haze, C. Beaudoin, M. Manin, S. P. Nolan, S. Díez-González, L. Morel, A. Gautier, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 314–318.
- [41] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197.
- [42] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, *1997*, 365–374.
- [43] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [44] R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- [45] H. U. Vora, P. Wheeler, T. Rovis, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1617–1639.
- [46] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829–857.
- [47] C. E. Willans, in *Organomet. Chem.*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2010**, pp. 1–28.
- [48] E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, *326*, 556–9.
- [49] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. a. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [50] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2075–2077.
- [51] A. J. I. Arduengo, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 572–573.
- [52] M. Kapitein, M. Balmer, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1275–1281.
- [53] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241–242.
- [54] A. J. Arduengo, III, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, W. J. Marshall, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 1021–1022.
- [55] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2015**, *34*, 653–662.

- [56] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2098–2100.
- [57] J. Gottfriedsen, S. Blaurock, *Organometallics* **2006**, *25*, 3784–3786.
- [58] R. J. Gilliard, M. Y. Abraham, Y. Wang, P. Wei, Y. Xie, B. Quillian, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9953–9955.
- [59] A. J. Arduengo, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 3375–3382.
- [60] M. Arrowsmith, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4013–4016.
- [61] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Organometallics* **2008**, *27*, 3939–3946.
- [62] C. Fliedel, G. Schnee, T. Avilés, S. Dagorne, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *275*, 63–86.
- [63] D. P. Curran, A. Solovyev, M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317.
- [64] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, J. Kreutzberg, R. Boese, A. H. Maulitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2041–2045.
- [65] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724–9725.
- [66] L. L. Cao, E. Daley, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5305–5307.
- [67] M. L. Cole, S. K. Furfari, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2934–2940.
- [68] S. Tang, J. Monot, A. El-Hellani, B. Michelet, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10239–10243.
- [69] H. Li, C. Risko, J. H. Seo, C. Campbell, G. Wu, J.-L. Brédas, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12410–12413.
- [70] L. Delaude, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1681–1699.
- [71] N. Kuhn, T. Kratz, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 245–250.
- [72] T. Böttcher, B. S. Bassil, G.-V. Rösenthaller, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 763–765.
- [73] S. M. Ibrahim Al-Rafia, P. A. Lummis, A. K. Swarnakar, K. C. Deutsch, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 1235–1245.
- [74] J. P. Moerdyk, G. A. Blake, D. T. Chase, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18798–18801.
- [75] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [76] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4288.
- [77] Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard, P. Wei, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics* **2010**, *29*, 4778–4780.
- [78] A. Aprile, R. Corbo, K. Vin Tan, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 764–768.
- [79] M. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435.

- [80] J. B. Waters, Q. Chen, T. A. Everitt, J. M. Goicoechea, *Dalt. Trans.* **2017**, 36, 12053–12066.
- [81] L. (Leo) Liu, D. Zhu, L. L. Cao, D. W. Stephan, *Dalt. Trans.* **2017**, 46, 3095–3099.
- [82] P. Tang, W. Wang, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11482–11484.
- [83] A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13568–13572.
- [84] A. Doddi, M. Weinhart, A. Hinz, D. Bockfeld, J. M. Goicoechea, M. Scheer, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6069–6072.
- [85] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, 28, 4252–4253.
- [86] C. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3020–3030.
- [87] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12412–12413.
- [88] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3574–3583.
- [89] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420–1422.
- [90] S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 865–869.
- [91] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14384–14387.
- [92] M. M. D. Roy, E. Rivard, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 2017–2025.
- [93] C. Hering-Junghans, P. Andreiuk, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6272–6275.
- [94] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5683–5686.
- [95] H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 730, 57–62.
- [96] R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 444–456.
- [97] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321, 1069–1071.
- [98] Y. Xiong, S. Yao, S. Inoue, J. D. Epping, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7147–7150.
- [99] C. A. Dyker, G. Bertrand, *Science* **2008**, 321, 1050–1051.
- [100] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9855–9857.
- [101] X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 260, 116–138.
- [102] T. Ochiai, D. Franz, S. Inoue, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 6327–6344.
- [103] A. G. Trambitas, T. K. Panda, M. Tamm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2156–2171.
- [104] F. Buß, P. Mehlmann, C. Mück-Lichtenfeld, K. Bergander, F. Dielmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1840–1843.
- [105] M. A. Wünsche, P. Mehlmann, T. Witteler, F. Buß, P. Rathmann, F. Dielmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11857–11860.

- [106] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971.
- [107] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181.
- [108] C. D. Martin, C. M. Weinstein, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4486.
- [109] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5530–5533.
- [110] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2151–2158.
- [111] G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkő, R. J. Gilliard, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4335–4339.
- [112] C. L. Dorsey, R. M. Mushinski, T. W. Hudnall, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8914–8917.
- [113] R. Kretschmer, D. A. Ruiz, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8176–8179.
- [114] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256–266.
- [115] L. Dostál, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *353*, 142–158.
- [116] H. Aktaş, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102–2113.
- [117] A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81–87.
- [118] K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, *European J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 1127–1138.
- [119] X. Li, S. I. Weissman, T. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899–7900.
- [120] U. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 523–528.
- [121] Z. Benkő, R. Streubel, L. Nyulászi, *Dalt. Trans.* **2006**, 4321–4327.
- [122] L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **2016**, *1*, 147–153.
- [123] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2831–2838.
- [124] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445–451.
- [125] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413.
- [126] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *370*, 1282–1283.
- [127] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *370*, 129–223.
- [128] M. E. García, D. García-Vivó, A. Ramos, M. A. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 1–36.
- [129] B. M. Gardner, G. Balázs, M. Scheer, F. Tuna, E. J. L. McInnes, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4484–4488.
- [130] R. Waterman, T. D. Tilley, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1320.
- [131] T. Sasamori, N. Takeda, M. Fujio, M. Kimura, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 139–141.
- [132] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 181–201.

- [133] T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1996**, *15*, 4509–4514.
- [134] D. S. J. Arney, R. C. Schnabel, B. C. Scott, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6780–6781.
- [135] H. Aktas, J. C. Slootweg, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6666–6667.
- [136] R. Waterman, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13350–13351.
- [137] H. Aktas, J. Mulder, F. J. J. de Kanter, J. C. Slootweg, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13531–13537.
- [138] T. W. Graham, K. A. Udachin, M. Z. Zgierski, A. J. Carty, *Organometallics* **2011**, *30*, 1382–1388.
- [139] T. Krachko, J. C. Slootweg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1–22.
- [140] K. Schwedtmann, G. Zanoni, J. J. Weigand, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1388–1405.
- [141] A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545–1554.
- [142] M. Cicač-Hudi, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Bispinghoff, M. Nieger, H. Grützmacher, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 649–658.
- [143] A. Doddi, D. Bockfeld, A. Nasr, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16178–16189.
- [144] M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, H. Grützmacher, C. a. Faradji, P. G. Pringle, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 5999–6003.
- [145] O. Lemp, M. Balmer, K. Reiter, F. Weigend, C. von Hänisch, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7620–7623.
- [146] O. Lemp, C. von Hänisch, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 659–661.
- [147] L. Liu, D. A. Ruiz, F. Dahcheh, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12732–12735.
- [148] F. E. Hahn, D. Le Van, M. C. Moyes, T. von Fehren, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3144–3148.
- [149] M. Bispinghoff, H. Grützmacher, *Chim. Int. J. Chem.* **2016**, *70*, 279–283.
- [150] M. Peters, A. Doddi, T. Bannenberg, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10785–10793.
- [151] S. Kundu, S. Sinhababu, A. V. Luebben, T. Mondal, D. Koley, B. Dittrich, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 151–154.
- [152] S. Kundu, S. Sinhababu, M. M. Siddiqui, A. V. Luebben, B. Dittrich, T. Yang, G. Frenking, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9409–9412.
- [153] G. Hierlmeier, A. Hinz, R. Wolf, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 431–436.
- [154] Z. Li, X. Chen, Y. Li, C. Su, H. Grützmacher, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11343–11346.
- [155] A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1545–1554.
- [156] A. Beil, R. J. Gilliard, H. Grützmacher, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 2044–2052.
- [157] M. S. Lalama, J. Kampf, D. G. Dick, J. P. Oliver, *Organometallics* **1995**, *14*, 495–501.
- [158] B. Mitchell, A. Koizumi, T. Nunokawa, R. Wakamatsu, D. Lee, Y. Saitoh, D. Timmerman, Y. Kuboshima, T. Mogi, S. Higashi, et al., *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *193*, 140–146.

- [159] G. W. Rabe, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4914–4915.
- [160] H. Wang, G. Lu, G. J. Sormunen, H. A. Malik, P. Liu, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9317–9324.

8. Anhang

2.7.2019

RightsLink Printable License

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jul 02, 2019

This Agreement between Philipps-Universität Marburg -- Markus Balmer ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	4620760847610
License date	Jul 02, 2019
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE
Licensed Content Title	New Group 14 Element Substituted Phosphaalkenes
Licensed Content Author	Markus Balmer, Carsten von Hänisch
Licensed Content Date	Jul 23, 2018
Licensed Content Volume	644
Licensed Content Issue	19
Licensed Content Pages	6
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Durch N-heterozyklische Carbene stabilisierte Kalium-Phosphinidenide zur Synthese von Hauptgruppen-substituierten Phosphinidenen
Expected completion date	Sep 2019
Expected size (number of pages)	170
Requestor Location	Philipps-Universität Marburg Hans-Meerwein-Straße 4 Marburg, Deutschland 35032 Germany Attn: Philipps-Universität Marburg
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

BY YOU.

- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.
- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.

Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, **and any CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order**, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts**, You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto
- NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED

- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes. (see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License](#) (CC-BY-NC-ND) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library

<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customercare@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jul 02, 2019

This Agreement between Philipps-Universität Marburg -- Markus Balmer ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	4620761119922
License date	Jul 02, 2019
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Chemistry - A European Journal
Licensed Content Title	Low-Valent Group 14 NHC-Stabilized Phosphinidenide ate Complexes and NHC-Stabilized K/P-Clusters
Licensed Content Author	Markus Balmer, Florian Weigend, Carsten von Hänisch
Licensed Content Date	Mar 19, 2019
Licensed Content Volume	25
Licensed Content Issue	19
Licensed Content Pages	6
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Durch N-heterozyklische Carbene stabilisierte Kalium-Phosphinidenide zur Synthese von Hauptgruppen-substituierten Phosphinidenen
Expected completion date	Sep 2019
Expected size (number of pages)	170
Requestor Location	Philipps-Universität Marburg Hans-Meerwein-Straße 4 Marburg, Deutschland 35032 Germany Attn: Philipps-Universität Marburg
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 EUR
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, **and any CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order**, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts**, You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto
- NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED

BY YOU.

- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.
- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.

- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.(see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License](#) (CC-BY-NC-ND) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library
<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customer@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

Danksagung

Mein größter Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Carsten von Hänisch, der mir immer beratend und unterstützend zur Seite stand. Des Weiteren danke ich dir für das spannende Thema und dass du es geschafft hast, mich davon zu überzeugen, genau dieses zu bearbeiten. Danke, dass du mir Freiheiten bei der Bearbeitung der Themenstellung gelassen hast, aber auch immer da warst, falls es mal nicht so lief. Auch für deine konstruktive Kritik und die fachlichen Diskussionen sei dir gedankt!

Für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Dr. Gunnar Werncke. Auch für die vielen fachlichen Diskussionen auf dem Flur, in der Kaffeeküche oder bei sonstigen Veranstaltungen sei dir gedankt.

Den Serviceabteilungen des Fachbereiches danke ich für die vielen Messungen, die in meinem Auftrag erledigt wurden.

Allen aktuellen sowie ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Hänisch, nämlich Manuel, Max, Marcel, Kirsten, Simon, Selina, Hannah, Tobias, Fabian, Benny und Christian danke ich für die produktive und nette Arbeitsatmosphäre. Dank euch hat die Arbeit hier immer Spaß gemacht und es gab viel zu lachen. Auch die informativen Gespräche während der Kaffeepausen, deren Inhalt hier mal unerwähnt bleibt, waren immer sehr lustig.

Hervorheben muss hier nochmal Manuel, Marcel und Max, die immer für mich da waren und mich unterstützt und aufgebaut haben. Auch für die Aktivitäten neben der Uni danke ich euch. Besonders hervorheben muss ich an dieser Stelle Jörn, der mich von der Ersti-Woche (in der er mir furchtbar auf die Nerven ging) bis heute begleitet hat und mit dem ich viel durchgemacht habe und auf den man sich immer verlassen kann. Danke für alles, ohne dich hätte ich das nicht gepackt! Auch meinen anderen Wegbegleitern, namentlich Fabian, Lars, Eike, Florian, möchte ich danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Sarah, die mich immer bedingungslos unterstützt hat. Auch stand sie mir immer aufbauend zur Seite, wenn mal wieder irgendwas nicht so lief. Für die wunderschöne Zeit mit dir, deine Geduld und dein Vertrauen bin ich dir unendlich dankbar!

Zuletzt danke ich meinen Eltern und meinen Geschwistern, dass sie mich immer unterstützt und motiviert haben. Auch meinem Onkel Bert möchte ich für die Unterstützung während meines Studiums danken!